Die Methode der Konfigurationswechselwirkung unter gleichzeitiger Variation der Basis. Anwendung auf Atome.

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Dr. rer. pol.
Peter Hohn
Dipl.-Phys.
aus Bremen

Göttingen 1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0026

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung unter gleichzeitiger Variation der Basis. Anwendung auf Atome.

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt
von

Dr.rer.pol.
Peter Hohn
Dipl.Phys.
aus Bremen

Göttingen 1968

D 7

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof.Dr.W.A.Bingel

Korreferent: Prof.Dr.G.Lüders

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1968

Meinem hochverehrten Lehrer,Herrn Prof.Dr.W.A.Bingel,
durch dessen Vorlesungen diese Arbeit angeregt wurde,
danke ich für das stets fördernde Interesse und wertvolle Diskussionen beim Fortgang dieser Arbeit.
Ich danke ferner ihm und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit,an einer internationalen Sommerschule in Uppsala (Schweden) teilzunehmen,auf der ich wertvolle Anregungen für diese Arbeit erhalten habe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich weiterhin für Sachmittel zur Durchführung der Rechnungen an den Rechenanlagen Darmstadt und Göttingen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Einführung in die Problemstellung der Arbeit ---..... 1

I.ALLGEMEINES

1.Allgemeines zur Theorie von Atomspektren..... 2

2.Die atomare Schrödinger-Gleichung..... 5

II.DIE METHODE DER KONFIGURATIONSWECHSELWIRKUNG (unter spezieller Berücksichtigung der Problematik der Basiswahl)

1.Konfigurationen..... 1o

2.Konfigurationswechselwirkung..... 16

3.Freie Variation der Basis..... 21

4.Optimisierung von Slaterdeterminanten..... 25

III. ABLEITUNG DER CIVO-METHODE

1.Der Variationsansatz..... 37

2.Die Optimale Löcherfunktion..... 47

3.Variation der Atomorbitale..... 49

4. Der Fall eines zusätzlichen Atomorbitals(M=N+1)..... 56

a) Brillouin-Theorem..... 56

b) Anregungsenergien,Ionisierungsspannungen,Elektronenaffinitäten..... 58

5. Der allgemeine Fall (M>N+1)..... 60

IV. BESCHRÄNKTE VARIATION DER BASISORBITALE

1.Symmetrieadaptierte Basisorbitale..... 64

2. Kompromißbasis..... 69

3. AO-Konfigurationen..... 75

4. Die Methode der Parameter-Variation..... 79

5. Algebraisierung..... 86

V. NUMERISCHE ERGEBNISSE

1.Ergebnisse..... 94

2.Diskussion der Ergebnisse..... 1o6

a) Beryllium..... 1o6

b) Bor..... 111

c) Kohlenstoff..... 112

d) Stickstoff..... 113

e) Sauerstoff..... 114
f) Fluor..... 114
g) Schwere Atome, Ausblick..... 115
Literaturverzeichnis..... 117

A N H A N G

Anhang I: NUMERISCHE METHODEN..... 126
1. Berechnung der Integrale..... 126
2. Berechnung der Einkonfigurations-Energien..... 130
3. Berechnung der Nichtdiagonalelemente der CI-Matrix..... 137
Anhang II: PROGRAMME..... 143

Ergänzung 1: N-Elektronen-Lagrange-Parameter..... 145
Ergänzung 2: Faktorisierung der Zweiteilchen-Dichtematrix..... 147

Einführung in die Problemstellung der Arbeit

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist, zwei wichtige Methoden der Theoretischen Chemie, nämlich die Hartree-Fock-Methode und die Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI-Methode) in einer einzigen, neuen Methode zusammenzufassen. In diesem neuen Verfahren, der CIVO-Methode (Konfigurationswechselwirkung unter Variation der Basisorbitale) sind die beiden alten als Spezialfälle enthalten.

Dieselbe Aufgabe stellte sich auch die unabhängig von uns und gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit entwickelte Multi-Configuration-SCF-Methode [V3 - 5]. Diese ist ein Spezialfall der in Kap. II abgeleiteten Methoden (vgl.S.36).

Es sind ferner Programme erstellt worden, die die Anwendung der Theorie auf Atome gestatten. Dabei konnten für eine Reihe von Atomen sowohl bessere Energieabschätzungen als nach der Hartree-Fock-Methode erreicht werden als auch Berechnungen der spektroskopisch allein bestimmbaren Energiedifferenzen stationärer Zustände durchgeführt werden.

Die zweite dieser Aufgaben war besonders lohnend, da es ab-initio-Rechnungen (d.h. Rechnungen, die lediglich bekannte Naturkonstanten benutzen) zu diesem Problem für Atome, die schwerer als das Helium-Atom sind, nicht gibt.

I. A L L G E M E I N E S

1. Allgemeines zur Theorie von Atomspektren

Die Spektroskopie von Atomen und Molekülen in der Gasphase ist seit nunmehr fast hundert Jahren einer der wichtigsten Schlüssel zum Verständnis der gesamten Mikrophysik. Ihre Methoden sind zu einer solchen Präzision entwickelt worden, daß der Begriff "spektroskopische Genauigkeit" bereits sprichwörtlich geworden ist.

Gegenüber dem Experimentator war und ist die Aufgabe des Theoretikers wesentlich schwieriger. Von ihm erwartet man, daß er:

1) die quantenhafte Absorption und Emission erklärt,
2) die Auswahlregeln begründet,
3) die Aufspaltung im Zeeman- und Starkeffekt qualitativ und quantitativ erklärt,
4) die Existenz bestimmter stationärer Zustände im Atom erklärt,
5) die möglichen Energiezustände berechnet, um den Vergleich mit dem Experiment auch quantitativ ziehen zu können,
6) die Intensitätsverteilungen der einzelnen Linien berechnet.

Während in qualitativer Hinsicht die Pionierarbeit bereits in den zwanziger Jahren abgeschlossen wurde, nämlich durch die Formulierung der Wellengleichung

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

($\mathcal{H}$ Hamiltonoperator, E Gesamtenergie, Ψ Wellenfunktion), sind in quantitativer Hinsicht erst in den letzten Jahren Fortschritte erzielt worden. Das hat die folgenden Gründe:

1) Der Differentialoperator $\mathcal{H}$ in der Wellengleichung ist nur näherungsweise bekannt.

2) Selbst in nicht-relativistischer Näherung (d.h. bei Vernachlässigung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse und unter Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkungen von Kern und Elektronen) und unter Nicht-Berücksichtigung der sehr kleinen Wechselwirkungen mit der Umgebung eines emittierenden bzw. absorbierenden Atoms ist die Wellengleichung bislang nur für den einfachsten Fall, nämlich das Wasserstoffatom, exakt gelöst. Man ist also auf Näherungsverfahren angewiesen.

3) Alle bekannten Näherungsverfahren machen davon Gebrauch, daß für jeden stationären Zustand eines Atoms die Größe

$$\varrho(\mathfrak{x}_1, \mathfrak{x}_2 \dots \mathfrak{x}_N) = |\Psi(\mathfrak{x}_1, \mathfrak{x}_2 \dots \mathfrak{x}_N)|^2 \equiv \Psi^*(\mathfrak{x}_1, \dots \mathfrak{x}_N)\Psi(\mathfrak{x}_1, \dots \mathfrak{x}_N) \qquad (2)$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte beschreibt, das Elektron 1 des Atoms am Ort $\mathfrak{x}_1$, ..., das Elektron N am Ort $\mathfrak{x}_N$ bezogen auf den Kern, zu finden. Kern und Elektronen sind dabei als Punktladungen angenommen. Diese Interpretation setzt aber voraus, daß das Integral

$$\int \varrho(\mathfrak{x}_1, \mathfrak{x}_2 \dots \mathfrak{x}_N)\, d^3\mathfrak{x}_1 \dots d^3\mathfrak{x}_N = \int \Psi^* \Psi\, d^3\mathfrak{x}_1 \dots d^3\mathfrak{x}_N \qquad (3)$$

über alle Elektronenkoordinaten existiert, ja sogar gleich 1 ist. Ψ ist also eine quadratisch integrierbare Funktion. Diese Funktionen insgesamt spannen einen Funktionsraum, den Hilbertraum $\mathfrak{H}$ auf (vgl. v. Neumann [N8], Kap. II). Eine seiner wesentlichen Eigenschaften besteht darin, daß sich jede Funktion aus diesem Raum, und damit auch die obige Funktion Ψ , nach einem vollständigen Satz $\{ \Phi_1, \Phi_2 \dots\dots \}$ von Funktionen aus $\mathfrak{H}$ entwickeln läßt

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I \qquad (4)$$

Eine solche Reihe hat aber i.a. unendlich viele Glieder. Außerdem läßt sich zeigen (vgl. [N8], S. 1o6, ferner

Schrödinger: Ann. Phys. [4], 79 (1926), daß die Funktionen Ψ , die in Gl. (1) zu diskreten Energie-Niveaus E gehören, keinen vollständigen Satz bilden, also durch gewisse, i.a. unbekannte Kontinuumsfunktionen vervollständigt werden müssen. Dieses Vollständigkeitsproblem macht auch den Einsatz großer, elektronischer Rechenanlagen nur beschränkt verwendbar.

Das Problem der vorliegenden Arbeit bestand nun im Wesentlichen darin, eine Methode zu entwickeln, die bei einem Ansatz (4) für die Wellenfunktion Ψ mit nur endlich vielen Gliedern durch gleichzeitige Variation der C_I und der Φ_I möglichst gute Abschätzungen der Gesamtenergie erstrebt. Die Methode ist ein ab-initio Verfahren, d.h. sie benutzt lediglich die bekannten Naturkonstanten:

Plancksches Wirkungsquantum h bzw. $\hbar = h/2\pi$
Elektronenladung e
Ruhmasse des Elektrons m
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c
und die bekannten Zahlenwerte für Kernladung und Masse M des Kerns.

Da das Verfahren auf semiempirische Parameter, ohne die etwa die Theorie der Spin-Bahn-Wechselwirkung bislang nicht auskommen kann, vollständig verzichtet, ist es nicht in der Lage, die magnetischen Wechselwirkungen von Kernen und Elektronen (wichtig für die Feinstruktur des Spektrums) wiederzugeben. Diese Effekte sind sehr wichtig für schwere Atome, wachsen sie doch mit der 4. Potenz der Kernladungszahl an (vgl. Fröman [F 6]). Es wurde daher für die Anwendungen beim Programmaufbau bewußt eine Beschränkung auf Atome aus dem leichten Drittel des periodischen Systems ($Z < 32$) vorgenommen.

2. Die atomare Schrödinger-Gleichung

Die atomare Wellengleichung (1) wurde bereits im ersten Abschnitt allgemein formuliert. In diesem Abschnitt sollen kurz spezielle Eigenschaften dieser Gleichung gestreift werden, die für die Formulierung der in dieser Arbeit entwickelten Näherungsmethode wichtig sind.

1) Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ ist eine Summe aus einem Operator der kinetischen und der potentiellen Energie.

$$\mathcal{H} = T + V$$

2) Vernachlässigt man die Geschwindigkeitsabhängigkeit von Kern- und Elektronenmasse, so läßt sich der Operator der kinetischen Energie in der Form

$$T = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla'^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{N}\overline{\nabla}_k^2$$

schreiben. Dabei ist der Laplace-Operator ∇'^2 gleich der Summe der zweiten Ableitungen nach den Kernkoordinaten und $\overline{\nabla}_k^2$ nach den raumfesten Elektronenkoordinaten $\mathcal{R}_k$ des k-ten Elektrons.

3) Vernachlässigt man die magnetischen Wechselwirkungen der Elektronen und des Kerns, so ist der Operator V bei Abwesenheit äußerer Felder ein rein elektrostatisches Potential:

$$\boxed{V = -\sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{R_i} + \sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}}}$$

In dieser Gleichung ist R_i der Abstand des i-ten Elektrons vom Kern und r_{ij} der Abstand des i-ten vom j-ten Elektron. Sämtliche auftretenden Größen sind in cgs-Einheiten angegeben, und als Energie-Nullpunkt wurde die Energie der "nackten" Kerne verwendet. Die Gesamtenergie E aus Gl. (1) ist dann gleich der Summe sämtlicher Ionisierungsspannungen. Für einen Vergleich

mit dem Experiment setzt das natürlich voraus, daß diese für alle Ionisierungsstufen des betreffenden Atoms bekannt sind. Das aber ist bislang nur für Atome bis zum Sauerstoff der Fall (vgl. C. Moore [M7], R.W. Kiser [K2a]).

Mit den in 2) und 3) vorgenommenen Näherungen lautet die atomare Wellengleichung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla'^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{N}\overline{\nabla}_k^2 - \sum_{k=1}^{N}\frac{Ze^2}{R_k} + \sum_{i<k}^{N}\frac{e^2}{r_{ik}} \right\}\overline{\Psi} = \mathcal{E}\overline{\Psi} \qquad (7)$$

Dies ist die zeitunabhängige, atomare Schrödinger-Gleichung. Für die Wellenfunktion wurde dabei die Bezeichnung $\overline{\Psi}$, für die Energie die Bezeichnung $\mathcal{E}$ gewählt. [1)]

Führt man atomare Einheiten ein, d.h. benutzt den Bohrschen Radius

$$a_o = \frac{\hbar^2}{2me^2}$$

als Längeneinheit und die doppelte Ionisierungsspannung des Wasserstoffatoms

$$E_o = \frac{e^2}{a_o} = 27.19\,eV$$

als Energieeinheit, weiterhin e als Ladungs- und m als Masseneinheit ~~ein~~, so läßt sich Gl. (7) in der folgenden, etwas übersichtlicheren Form schreiben:

$$\left\{ -\frac{1}{2M}\nabla'^2 - \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\overline{\nabla}_k^2 - \sum_{k=1}^{N}\frac{Z}{R_k} + \sum_{i<k}^{N}\frac{1}{r_{ik}} \right\}\overline{\Psi} = \mathcal{E}\overline{\Psi} \qquad (8)$$

Hierin sind sämtliche auftretenden Größen dimensionslos; man hätte im Vergleich zu Gl. (7) andere Bezeichnungen wählen sollen, also $M' = M/m$ statt M, $R_k' = R_k/a_o$, $\mathcal{E}' = \mathcal{E}/E_o$, $r_{ik}' = r_{ik}/a_o$, doch sind in Gl. (8) Striche wieder weggelassen worden.

---

1) In $\mathcal{E}$ ist noch die Translationsenergie des Atoms enthalten.

4) Abseparation der Schwerpunktbewegung

Das Potential (6) in Gl. (8) enthält offenbar nur innere Koordinaten des Atoms. Daher lassen sich all die Koordinaten abseparieren, die sich auf die Lage des Atoms und die Orientierung eines atomfesten Koordinatensystems relativ zu einem raumfesten System beziehen. Dazu gehören u.a. die Koordinaten des Schwerpunkts

$$\mathfrak{R}_0 = \frac{1}{M+N}\left(M\cdot\mathfrak{R} + \sum_k \mathfrak{R}_k\right) \qquad (9)$$

($\mathfrak{R}$ Ortsvektor des Kerns, $\mathfrak{R}_k$ des k-ten Elektrons, bezogen auf ein raumfestes Koordinatensystem).

Die Abseparation wurde allgemein für Moleküle in einer Arbeit von Curtiss, Hirschfelder und Adler [C9] vorgenommen. Die Spezialisierung auf Atome ist recht einfach. Man erhält mit dem Ansatz

$$\overline{\Psi}(\mathfrak{R}_0, \mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots \mathfrak{r}_N) = \Psi(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2 \ldots \mathfrak{r}_N)\cdot \exp(i\mathfrak{K}\mathfrak{R}_0) \qquad (10)$$

(wobei die Elektronenkoordinaten $\mathfrak{r}_1, \ldots \mathfrak{r}_N$ auf den Kern bezogen sind, $\mathfrak{K}$ Wellenzahlvektor)

$$\mathcal{H}\Psi = \left\{-\frac{1}{2M}\left(\sum_k \nabla_k\right)^2 - \frac{1}{2}\sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \frac{Z}{R_k} + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}}\right\}\Psi = E\Psi \qquad (11)$$

$$\mathcal{E} = E + \frac{\mathfrak{K}^2}{2(M+N)} \qquad (12)$$

Der zweite Term in Gl. (12) ist die Translationsenergie des Atoms. ∇_k enthält Differentiationen nach den Komponenten von $\mathfrak{r}_k$.

5) Abseparation der Rotationsbewegung

Aus den gleichen Gründen wie bei der Schwerpunktsbewegung läßt sich auch die Rotationsbewegung des Atoms als Ganzes (durch Einführung von drei geeignet gewählten Eulerschen Winkeln ϑ , φ , ψ , von denen φ eine Drehung um eine raumfeste Z-Achse, ψ um eine körperfeste Z'-Achse und φ und ϑ die Richtung von Z' im Raume festlegen) abseparieren.

Es sind in der Literatur seit Erscheinen des schon klassischen Buchs von Wigner über Gruppentheorie 1931 [W5] verschiedene Ansätze diskutiert worden, die sich alle hinsichtlich der Fixierung von Z' unterscheiden. Vom Heliumatom abgesehen, ist jedoch nach Abseparation der Eulerschen Winkel die Struktur der inneren Koordinaten so kompliziert, daß von dieser Separation abgesehen werden soll. Es soll nur soviel gesagt werden, daß wegen der beschriebenen Rotationsinvarianz die Wellenfunktion Ψ aus Gl. (11) Eigenfunktion zum Drehimpulsoperator $\hat{\mathcal{L}}^2$ und seiner raumfesten Komponente $\hat{\mathcal{L}}_Z$ ist. Dadurch werden Quantenzahlen L und M festgelegt, von denen M_L in der Wellenfunktion lediglich in der Form $e^{iM_L\varphi}$ auftritt. Die N-Teilchendichte $\Psi^*\Psi$ aus Gl. (2) ist also von der Quantenzahl M_L unabhängig. Mehr wird für das später Folgende nicht benötigt.

6) Born-Oppenheimer-Näherung
Eine weitere Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung läßt sich erreichen, wenn der Schwerpunkt $\mathcal{R}_o$ des Atoms mit dem Kern zusammenfällt. Dies kann zwei Gründe haben:

a) Der elektronische Schwerpunkt fällt im Mittel mit dem Kern zusammen. Dies ist für Atome mit mehr als einem Elektron i.a. sehr gut erfüllt, da sich die Elektronen aufgrund ihrer gegenseitigen Abstoßung vorwiegend auf entgegengesetzten Seiten des Atoms aufhalten.

b) Die Kernmasse M ist wesentlich größer als die Masse eines Elektrons (M>>1). Bedenkt man, daß bereits für ein Wasserstoffatom M ≈ 1846 ist und sich für alle anderen Atome mit dem Atomgewicht multipliziert, so ist diese Bedingung sicher sehr gut erfüllt.

In beiden Fällen (a) und b)) ist die erste Summe im Hamiltonoperator von Gl. (11) vernachlässigbar.

Diese Näherung ist in der Molekültheorie als Born-Oppenheimer-Näherung bekannt. Ist sie gültig, so resultiert die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\Psi = \left\{ -\tfrac{1}{2}\sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \frac{Z}{R_k} + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}} \right\} \Psi = E\Psi \qquad (13)$$

Diese Gleichung soll zur Grundlage aller folgenden Überlegungen gemacht werden.

7) Permutations-Invarianz

Wie man leicht nachprüft, ist der Hamiltonoperator aus Gl. (13) invariant gegenüber einer beliebigen Vertauschung von Elektronen-Nummern. Die Wellenfunktionen Ψ transformieren sich dann nach den irreduziblen Darstellungen der Permutationsgruppe (vgl. Wigner [W5-7], Hund [H 8], Heitler [H 5]). Die Antwort auf die Frage, welche Darstellungen auftreten können, liefert die Theorie des Elektronenspins (vgl. [U2, U3, P3] und Kotani [K 4]). Formal ordnet man dabei jedem Elektron außer seinem Ortsvektor $\vec{r}_k$ noch eine Spinkoordinate s_k zu und fordert, daß Ψ als N-Fermionen-Funktion antisymmetrisch gegenüber Vertauschung der Kombinationen $\xi_k = (\vec{r}_k , s_k)$ ($k = 1, 2, \ldots N$) ist. Ψ ist dann eine Funktion der ξ_k, für die im Folgenden die verkürzte Schreibweise

$$\Psi(\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_N) \equiv \Psi(1, 2, \ldots N)$$

eingeführt werden soll. Der Spin ist als eine Art "Eigendrehimpuls" der Elektronen für die in 3) vernachlässigten magnetischen Effekte (z.B. Spin-Bahn-Wechselwirkung, Zeeman-Effekt) wichtig, wird aber im Folgenden nur für die obige Klassifizierung benötigt.

II. DIE METHODE DER KONFIGURATIONSWECHSELWIRKUNG (unter speziel-Berücksichtigung der Problematik der Basiswahl).

1. Konfigurationen

Eine über die Abseparation der Eulerschen Winkel hinausgehende Sep ration von Variablen in der elektronischen Wellenfunktion Ψ von Gl.(13) ist i.a. nicht möglich. Das liegt einmal an der Tatsache, daß die Elektronen ununterscheidbar sind, zum anderen aber an den $\frac{1}{r_{ij}}$-Gliedern im Hamiltonoperator.

Der Einfachheit halber soll zunächst angenommen werden, daß die $\frac{1}{r_{ij}}$ Glieder im Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ nicht vorhanden wären, so daß dieser sich in der einfachen Form

$$\mathcal{H}_o = \sum_k (-1/2\,\nabla_k^2 - Z/R_k) \equiv \sum_k h_k \qquad (14)$$

schreiben läßt. Dann ist offenbar

$$\tilde{\Phi} = \varphi_1(\mathfrak{r}_1)\varphi_2(\mathfrak{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathfrak{r}_N) \qquad (14a)$$

eine Lösung von $\mathcal{H}_o\tilde{\Phi} = E_o\,\tilde{\Phi}$, (14c)

falls nur die $\varphi_i(\mathfrak{r}_i)$ Einelektronenfunktionen (Orbitale) sind, die der Einelektronengleichung

$$h_k\varphi_k(\mathfrak{r}_k) = \varepsilon_k\varphi_k(\mathfrak{r}_k) \qquad (14b)$$

genügen. Die Gesamtenergie E_o aus Gl.(14c) setzt sich dann additiv aus den Orbitalenergien ε_k zusammen

$$E_o = \sum_k \varepsilon_k \qquad (14d)$$

Die in Gl.(14a) definierte N-Teilchen-Funktion $\tilde{\Phi}$ berücksichtigt jedoch nicht, daß die Elektronen ununterscheidbar, ja daß sie sogar Fermionen sind. Das kann jedoch nach S. 9 dadurch erreicht werden, daß man die einzelnen Orbitale φ_i mit Spinfunktionen α und β multipliziert, auf diese Weise Spinorbitale $\psi_i(j)$ erhält:

$$\psi_i(j) = \varphi_i(\mathfrak{r}_j)\cdot\begin{cases}\alpha & \text{(Eigenfkt.zu } \hat{s}_z \text{ mit dem Eigenwer}\\ \beta & \text{(Eigenfkt.zu } \hat{\varsigma}_z \text{ mit dem Eigenwer}\end{cases}$$

und sich anschließend durch Anwendung eines Antisymmetrisierungsoperators (vgl.Löwdin [L3-5])

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \varepsilon_P P \qquad (15b)$$

auf Gl. (14a) eine N-Elektronenfunktion

$$\Phi = \mathcal{A}\left(\psi_1(1)\psi_2(2).....\psi_N(N)\right) \equiv |\psi_1 \psi_2 ..... \psi_N| \qquad (15)$$

verschafft. In der Definition (15b) ist dabei über alle N! Permutationen P der Elektronennummern 1 bis N summiert. Die sog.Parität ε_P soll nur die Werte ± 1 annehmen können, je nachdem, ob die Permutation gerade oder ungerade ist. Der Vorfaktor $1/\sqrt{N!}$ wurde deshalb angebracht, damit aus einer normierten Funktion (vgl.Gl.(3)) bei Anwendung von $\mathcal{A}$ eine Funktion der gleichen Norm entsteht.Dabei muß lediglich vorausgesetzt werden, daß die ψ_i paarweise verschieden sind.(vgl.[C6],Kap.VI 3).

Der Ansatz (15), für den sich in der Literatur der Name "Slaterdeterminante" eingebürgert hat, ist als Näherung auch dann gültig, wenn anstelle von Gl.(14b) die allgemeine Gleichung

$$\{h_k + V_{eff}(k)\}\psi_i(k) = \varepsilon_i \psi_i(k) \qquad (16)$$

erfüllt ist (vgl.Slater [S 11]). Diesem Ansatz liegt die Näherung zugrunde, daß die $1/r_{ij}$-Glieder in der Schrödinger-Gleichung durch eine Summe effektiver Potentiale $V_{eff}(k)$ simuliert werden. Diese Größen sind i.a.nicht-lokale Operatoren. Als Spezialfälle von Gl.(16) können etwa die Hartree-Fock-Gleichungen (86) aufgefaßt werden.

Es gibt jedoch physikalische Situationen, bei denen auch bei einer expliziten Berücksichtigung der $1/r_{ij}$ -Glieder im Hamiltonoperator eine Separation von Variablen in guter Näherung möglich ist. Das ist namentlich dann der Fall, wenn die Elektronen genügend lokalisiert um den Atomkern verteilt sind. Als Beispiel für eine solche Situation sollen Rydbergzustände (siehe dazu Condon-Shortley [C6],S.141 f) untersucht werden. Diese zeichnen sich dadurch aus,

daß ein Elektron, etwa das mit der Nummer N[1], hoch angeregt ist und daher einen wesentlich größeren Kernabstand als die übrigen Elektronen besitzt. Dann läßt sich der Abstand $\frac{1}{r_{N_j}}$ vom Elektron N zum Elektron j(j≠N) in eine Taylorreihe entwickeln:

$$\frac{1}{r_{N_j}} = \frac{1}{\sqrt{R_N^2+R_j^2-2R_NR_j\cos\gamma_{N_j}}} = \frac{1}{R_N}\left\{\sum_{k=0}^{\infty}\binom{-1/2}{k}\left[-2(R_j/R_N)\cos\gamma_{N_j}+(R_j/R_N)^2\right]^k\right\} \qquad (17)$$

γ_{N_j} ist dabei der Winkel zwischen den Ortsvektoren $\mathfrak{r}_N$ und $\mathfrak{r}_j$ der beiden Elektronen, bezogen auf den Kern. Das gesamte Potential hat dann die Form

$$V = -\sum_{i=1}^{N}\frac{Z}{R_i}+\sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} = -\sum_{i=1}^{N-1}\frac{Z}{R_i}+\sum_{i<j}^{N-1}\frac{1}{r_{ij}}-\frac{1}{R_N}\left\{Z-\sum_{j=1}^{N-1}\sum_{k=0}^{\infty}\binom{-1/2}{k}\left[-2(R_j/R_N)\cos\gamma_{N_j}+(R_j/R_N)^2\right]^k\right\} \qquad (17a)$$

Es soll nun angenommen werden, daß die Wellenfunktion $\Psi_{N-1}(1,2..N-1)$ des Rumpfes bekannt sei (z.B.für N=2). Bei genügend großem Kernabstand des äußeren Elektrons ist dessen Rückwirkung auf den Rumpf vernachlässigbar, so daß also auch im Gesamtatom die Funktion Ψ_{N-1} die Bewegung der Rumpfelektronen genügend genau wiedergibt. Will man nun die mittlere Wirkung der inneren Elektronen auf das Elektron N berechnen, so hat man die geschweifte Klammer in Gl. (17a) mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_{N-1}|^2$ zu multiplizieren und über die Koordinaten der Elektronen 1,2,....N-1 zu integrieren. Diese Integration ist allerdings nur dann der Entwicklung (17) angemessen, wenn $|\Psi_{N-1}|^2$ außerhalb einer Kugel vom Radius $R_{Max}<R_N$ um den Kern genügend stark verschwindet.
Da ferner Ψ_{N-1} Lösung eines (N-1)-Elektronenproblems ist, ist nach S.8 der Drehimpuls L_1 eine gute Quantenzahl. Der Einfachheit halber soll angenommen werden, daß $L_1=0$ ist.

---

1) Die Ununterscheidbarkeit der Elektronen soll erst anschließend durch Antisymmetrisierung (s.o.) eingeführt werden.

Aus der Kugelsymmetrie von Ψ_{N-1} folgt dann bereits nach der Elektrostatik einer geladenen Kugel, daß die Integration über die Koordinaten der inneren Elektronen lediglich eine Korrektur der Größe N-1 zur Kernladung liefert (vollständige Abschirmung des Kerns durch die Rumpfelektronen).In diesem Fall ist also die Wellenfunktion des äußeren Elektrons von der speziellen Ladungsverteilung im Inneren des Atoms unabhängig.[1)]

Der Hamilton-Operator ist in zwei Anteile zerlegt und die gesamte Wellenfunktion als Produkt

$$\Psi \approx \Psi_{N-1}(1,2,..N-1)\,\psi_N(N) \qquad (18)$$

darstellbar.[2)]

Berücksichtigt man die Polarisation des Rumpfes (vgl.[M2],[V1], [S3]) durch das äußere Elektron, so lassen sich zwei Effekte unterscheiden:

a)Die inneren Elektronen werden im Mittel zum Kern hin verschoben (Radialkorrelation, vgl. Slater [S13],S.43).Dieser Effekt kann z.T.bereits durch eine Änderung des Maßstabsfaktors α_o (vgl.S.6) für die Wellenfunktion berücksichtigt werden (Kontraktion der Elektronenverteilung)

---

1) Das gilt für $L_1 \neq 0$ auch noch, wenn man die Reihe (17) nach dem ersten Glied (k=1) abbrechen darf.

2) Im Grenzfall, daß das Elektron N so weit außerhalb des Kerns liegt, daß es praktisch als freies Teilchen angesehen werden kann, entspricht Ψ sogar einem Kontinuumszustand.

b) Die inneren Elektronen werden aus dem Gebiet zwischen Kern und äußerem Elektron herausgedrängt (Winkelkorrelation) (vgl.Slater [S13],S.43).Durch diesen Effekt geht für ein äußeres Elektron mit einem Bahndrehimpuls $\ell \neq 0$ die Kugelsymmetrie des Rumpfes verloren.Dessen Drehimpuls L_1 liefert also keine gute Quantenzahl mehr.Vielmehr können i.a. verschiedene Drehimpulse L_1 und ℓ zum selben Gesamtdrehimpuls gekoppelt werden (vgl.Hylleraas[H11]).Der Ansatz (18) ist dann durch den folgenden, verbesserten Ansatz

$$\Psi = \sum_i \mathcal{A}\left\{\Psi^i_{N-1}(1,2,..N-1)\Psi^i_N(N)\right\} \qquad (18a)$$

zu ersetzen.[1)]

Die Berücksichtigung des Pauliprinzip ist dabei nachträglich durch Anwendung des Operators $\mathcal{A}$ aus Gl.(15b) in Gl.(18a) geschehen.Damit ist die Behandlung dieses einfachen Beispiels eines Rydbergzustands beendet.

Es ist nun verhältnismäßig einfach,den Fall zu diskutieren, daß k Elektronen weit außerhalb des Rumpfes lokalisiert sind. Mit der gleichen Argumentation wie oben erhält man wiederum eine Aufspaltung des Hamiltonoperators und damit analog zu Gl.(18a)

$$\Psi = \mathcal{A}\left\{\sum_i \Psi^i_{N-k}(1,2,..N-k)\Psi^i_k(N-k+1,..N)\right\} \qquad (19)$$

Ebenso kann unter Umständen eine weitere Faktorisierung erreicht werden, wenn man die gleichen Überlegungen auf die einzelnen Bruchstücke anwendet. Die weitestgehende Zerlegung ist offenbar die der gesamten Wellenfunktion in eine Summe von Slaterdeterminanten (15).

Damit hat sich der Kreis geschlossen.Es wurde aber bei der Diskussion von Gl.(15) betont, daß dieser Ansatz auch dann genähert gültig ist,wenn man die $1/r_{ij}$-Glieder in der Schrödinger-Gleichung

---

[1)] Z.T.kann der Effekt b) bereits durch eine entsprechende Korrektur an der auf das äußere Elektron wirkenden Kernladung (verminderte Abschirmung) berücksichtigt werden.

durch eine Summe geeigneter nicht-lokaler Operatoren ersetzt. Diese Überlegungen kann man auch betreffs der Ansätze (18a) und (19) anstellen, deren Brauchbarkeit ebenfalls weit über das Modell lokalisierter Elektronen hinausgeht.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

Es wurde versucht, für eine bestimmte physikalische Situation einen genäherten Hamilton-Operator $\mathcal{H}^\circ$ zu konstruieren, dessen Eigenfunktionen Ψ° leichter zugänglich sind als die Eigenfunktionen des wahren N-Elektronenproblems. Anschließend wurde die gesuchte Lösung Ψ von Gl.(13) als Linearkombination von Lösungen Ψ_i° der Gleichung

$$\mathcal{H}^\circ \Psi^\circ = E^\circ \Psi^\circ \tag{20}$$

angesetzt:

$$\tilde{\Psi} = \sum_i C_i \Psi_i^\circ \tag{21}$$

Der Näherungscharakter dieser Gleichung wurde durch die Verwendung der Bezeichnung $\tilde{\Psi}$ anstelle von Ψ ausgedrückt.

Im Hinblick auf den Ansatz (21) sollen die Ψ_i° als Konfigurationen[1] bezeichnet werden. Sie können Slaterdeterminanten sein, können aber auch allgemeinere N-Elektronenfunktionen sein wie in Gl.(18a) und (19). Gl.(21) ist dann ein Ansatz für eine Konfigurationswechselwirkung.

---

[1] Der Begriff "Konfiguration" ist in der Literatur nicht einheitlich. Foldy [F4] z.B. schlägt stattdessen das Wort "Konformation" für die obige Definition vor und reserviert das Wort "Konfiguration" für die in Kap.IV § definierten AO-Konfigurationen.

2.Konfigurationswechselwirkung

Der soeben eingeführte Ansatz (21) für eine Konfigurationswechselwirkung ist ein Spezialfall der Reihe (4), wenn man sich auf endlich viele Glieder beschränkt:

$$\boxed{\tilde{\Psi} = \sum_{i=1}^{K} C_i \Phi_i} \tag{22}$$

In diesem Abschnitt soll nun vorausgesetzt werden,man hätte sich irgendwie einen Satz $\{\Phi_I\}$ von N-Elektronen-Basisfunktionen verschafft. Es soll dabei jedoch nicht speziell vorausgesetzt werden, daß diese mit den im letzten Abschnitt definierten Konfigurationen identisch sind. Dann sind lediglich die Koeffizienten C_I frei wählbar.Wie aber sollen die C_I zweckmäßigerweise gewählt werden, um möglichst gute Energieabschätzungen zu liefern? Bevor diese Frage gelöst wird, sollen noch kurz die folgenden Bezeichnungen eingeführt werden:

a) Das Normierungsintegral[1)]

$$\|\Psi\|^2 \equiv \langle\Psi|\Psi\rangle \equiv \int \Psi^*(1,2,\ldots N)\,\Psi(1,2,\ldots N)\,d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_N \tag{23a}$$

und das Integral

$$\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle \equiv \langle\Psi|\mathcal{H}\Psi\rangle \equiv \int \Psi^*(1,2,\ldots N)\,\mathcal{H}\Psi(1,2,\ldots N)\,d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_N \tag{23b}$$

beides spezielle Fälle eines Überlappungsintegrals

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle \equiv \int \Psi_1^*(1,2,\ldots N)\,\Psi_2(1,2,\ldots N)\,d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_N \tag{23c}$$

b) Der Energie-Erwartungswert:

$$\langle\mathcal{H}\rangle \equiv \frac{\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{24}$$

Dieser ist, wie man durch Vergleich mit Gl.(13) ersieht, gleich der Gesamtenergie E:

---

1) Integration über Orts-und Spinkoordinaten

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E \qquad (25)$$

Um $\langle \mathcal{H} \rangle$ bilden zu können, muß sichergestellt werden, daß die Norm $\|\Psi\|$ (vgl.Gl.(23a)) überhaupt existiert.Sie existiert sicher dann nicht, wenn die Translationsenergie des Atoms noch nicht abgespalten ist (vgl.S.7) oder wenn Ψ einem Kontinuumszustand entspricht (vgl.S.13 ,Fußnote).Diese beiden Fälle sind daher ausdrücklich auszuschließen.

Gl.(25) besagt dann, daß der Erwartungswert $\langle \mathcal{H} \rangle$, gebildet mit einer Eigenfunktion von Gl.(13), gleich dem zugehörigen Eigenwert E ist.

Im Vergleich zu Gl.(25) soll nun der Erwartungswert (24) mit einer variierten Funktion

$$\Psi' = \Psi + \delta\Psi \qquad (25a)$$

gebildet werden. $\delta\Psi$ soll dabei das Produkt aus einer willkürlichen, quadratisch integrierbaren Funktion X und einer beliebigen komplexen Zahl ε sein:

$$\delta\Psi = \varepsilon \cdot X \qquad (25b)$$

Diese Gleichung definiert sowohl einen Real-als auch einen Imaginärteil,beide können unabhängig voneinander variiert werden. Bekanntlich ist dem aber äquivalent,daß Ψ und Ψ^* unabhängig variiert werden können.Betreffs einer Variation nach Ψ^* ist der abgeänderte Erwartungswert $\langle \mathcal{H} \rangle_\varepsilon$ in eine Taylorreihe nach ε entwikkelbar.Ist nun das ursprüngliche $\langle \mathcal{H} \rangle$ stationär in ε für alle zugelassenen X, d.h.verschwindet die erste Variation

$$\delta\langle \mathcal{H} \rangle = \left(\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \varepsilon = \varepsilon \langle X | \mathcal{H} - E | \Psi \rangle = 0, \qquad (26)$$

so folgt aus der Willkür bei der Auswahl der Funktion X die Gültigkeit der Schrödinger-Gleichung (13) wie auch umgekehrt für eine Lösung von (13) Gl.(26) erfüllt ist. Diese Aussage ist das Variationsprinzip.Für den tiefsten Eigenwert E von Gl.(13)

entspricht Gl.(26) einem Minimum,d.h. der Erwartungswert $\langle \mathcal{H} \rangle$, gebildet mit einer beliebigen Näherungsfunktion $\tilde{\Psi}$, liegt oberhalb der wahren Energie:

$$\frac{\langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E \qquad (26a)$$

Eine solche Näherungsfunktion $\tilde{\Psi}$ ist aber auch die durch Gl.(22) gegebene.

Die Frage nach einer optimalen Wahl der C_I ist also dahingehend zu beantworten,daß man $\langle \mathcal{H} \rangle$ gemäß Gl.(24) mit $\tilde{\Psi}$ bildet und dann Gl.(26) zu erfüllen sucht(entsprechend einer Differentiation nach den C_I).Um nun die Differentiation eines Quotienten zu vermeiden, kann man auch die Beziehung

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1 \qquad (27)$$

als Nebenbedingung in Rechnung stellen und sich nur auf die Größe $\langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle$ beschränken. $\langle \mathcal{H} \rangle$ übernimmt dann die Rolle eines Lagrange-Parameters.Es sei aber betont,daß dies lediglich ein Rechentrick ist, auf den man ebensogut verzichten könnte.

Der Variationsansatz lautet dann:

$$\delta \left\{ \langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle \cdot \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle \right\} = 0 \qquad (28)$$

Setzt man Gl.(22) ein und setzt zur Abkürzung $\langle \mathcal{H} \rangle = W$, so ergibt sich (vgl.[B6,B7,B8,B9,M5,H11,R1,])

$$\delta \left\{ \sum_{I,J}^{K} C_I^* C_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle - W \sum_{I,J}^{K} C_I^* C_J \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle \right\} = 0 \qquad (28a)$$

Durch Differentiation nach C_I^* erhält man das bekannte Eigenwertproblem

$$\boxed{\sum_{J}^{K} \left\{ \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle - W \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle \right\} C_J = 0, \quad (I = 1,2 \ldots K)} \qquad (29)$$

ein lineares Gleichungssystem in den C_J,das offenbar nur dann nicht-triviale Lösungen besitzt, wenn die Determinante,gebildet aus den Größen

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle - W \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle$$

gleich Null ist.Diese Determinante ist ein Polynom K-ten Grades in W, besitzt also ebenso viele Nullstellen in W(die Lösungen des Säkular-Problems(29)).

Die Gleichungen (29) sind die seit nunmehr fast 40 Jahren bekannten Gleichungen für die Konfigurationswechselwirkung.

Um aber ein solches Gleichungssystem überhaupt lösen zu können, müssen zunächst einmal sämtliche Matrixelemente

$$H_{IJ} \equiv \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle \tag{29a}$$

bekannt sein.

Die Auswahl der Basisfunktionen Φ_I hängt natürlich wesentlich davon ab,daß die Größen H_{IJ} relativ leicht berechnet werden können.So kann man zeigen, daß $H_{IJ}=0$ ist, wenn Φ_I und Φ_J Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten A_I und A_J des gleichen Operators $\mathcal{A}$ sind, der

a) mit $\mathcal{H}$ vertauschbar ist:

$$\mathcal{A}(\mathcal{H}\Phi_I) = \mathcal{H}(\mathcal{A}\Phi_I) \tag{30}$$

und

b) <u>hermitisch</u> ist:

$$\langle \Phi_I | \mathcal{A}\Phi_J \rangle = \langle \mathcal{A}\Phi_I | \Phi_J \rangle \tag{30a}$$

Solche Operatoren sind die Operatoren der Bewegungskonstanten, z.B.die Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathcal{L}}^2$, $\hat{\mathcal{L}}_Z$ und die Spinoperatoren $\hat{S}^2, \hat{S}_Z$.Für sie alle gilt

$$A_I \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = \langle \mathcal{A}\Phi_I | \mathcal{H}\Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | \mathcal{A}\mathcal{H}\Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \mathcal{A}\Phi_J \rangle = A_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle$$

Vergleicht man die beiden Enden dieser Gleichungskette,so erhält man

$$H_{IJ}=0 \quad \text{für } A_I \neq A_J, \tag{30b}$$

wie behauptet.Ebenso läßt sich zeigen,daß in einem solchen Fall auch das Überlappungsintegral

$$S_{IJ} = \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = 0 \quad \text{für } A_I \neq A_J. \tag{30c}$$

Für $A_I = A_J$ läßt sich dagegen auf diese Weise keine Aussage gewinnen. Sind nun alle Φ_I als Eigenfunktionen von $\mathfrak{A}$ gewählt worden, so sind wegen Gl.(30b,c) die Matrizen (H_{IJ})und (S_{IJ}) derart in Blöcke aufgespalten,daß jeder einem bestimmten Eigenwert A zugeordnet werden kann.Alle anderen Matrixelemente dagegen verschwinden. Diese Eigenschaft hat zur Folge,daß das Gleichungssystem (29) in Teilsysteme zu gleichem Eigenwert A zerfällt.Es bedeutet also keine Beschränkung der Allgemeinheit,wenn man alle Φ_I in Gl.(22) bereits von vornherein so wählt,daß sie Eigenfunktionen von $\mathfrak{A}$ mit demselben Eigenwert A sind.

In diesem Zusammenhang ist es interessant,daran zu erinnern,daß wegen der auf S. 8 beschriebenen speziellen Abhängigkeit der Wellenfunktion Ψ vom Eulerschen Winkel φ die Matrixelemente (29a) von der Quantenzahl M_L unabhängig sind.Das bedeutet aber,daß auch die Koeffizienten C_I des Ansatzes (22) von der Quantenzahl M_L unabhängig sind.

Ebenso läßt sich zeigen,daß die Koeffizienten C_I von der Quantenzahl M_S der raumfesten Z-Komponente des Gesamt-Spins unabhängig sind.

Nach dem soeben Gesagten wäre es wünschenswert, so viele mit $\mathcal{H}$ vertauschbare Operatoren zu finden,daß das für $K \longrightarrow \infty$ unendliche Gleichungssystem(29) bereits aus Symmetriegründen in ein endliches überführt werden kann.Dies ist bislang nicht gelungen, und es bestehen auch keine Anhaltspunkte dafür,ob es je gelingen könnte.Die Beschränkung auf eine endliche Basis stellt vielmehr immer eine Näherung dar,es sei denn, man unterwirft die Basis selbst einer Variation.Diese Aufgabe soll im nächsten Abschnitt in Angriff genommen werden.

3.Freie Variation der Basis.

Eine wesentliche Schwierigkeit für die Variation der Basisfunktionen besteht darin, daß in Gl.(22) die Koeffizienten C_I bei gegebenem $\tilde{\Psi}$ von der Wahl der Basisfunktionen Φ_I abhängen[1]. Man macht sich diese Abhängigkeit klar,wenn man verlangt,daß die Φ_I orthonomiert sind:

$$\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ} = \begin{cases} 0 & \text{für } I \neq J \\ 1 & \text{für } I = J \end{cases} \tag{31}$$

Dann ist nämlich

$$C_I = \langle \Phi_I | \tilde{\Psi} \rangle \tag{32}$$

Um diese Abhängigkeit zu vermeiden, empfiehlt es sich,Gl.(32) in Gl.(28a) einzusetzen. Man erhält

$$\delta \left\{ \sum_{I,J}^{K} \langle \tilde{\Psi} | \Phi_i \rangle \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle - W \sum_{I,J}^{K} \langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle \right\} = 0 \tag{33}$$

In beiden Ansätzen ((33) und (28a)) bezieht sich die Variation δ lediglich auf die Näherungsfunktion $\tilde{\Psi}$ .Im Unterschied zu (28a) sind aber in (33) beliebige Variationen nach $\tilde{\Psi}$ zugelassen. Die Äquivalenz beider Variationsprobleme (28a) und (33) wird, wie noch zu zeigen ist, dadurch erreicht, daß im Ansatz (33) der Erwartungswert des Integraloperators

$$\mathcal{H}_{\mathcal{P}} = \sum_{I,J} \Phi_I \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle \Phi_J^* \tag{34}$$

gebildet wird und nicht der des ursprünglichen Hamiltonoperators $\mathcal{H}$ .Als Nebenbedingung für die Variation wird nicht Gl.(27) gefordert, sondern, daß für eine beliebige Vergleichsfunktion Ψ' die Funktion

$$\mathcal{P}\Psi' = \sum_{I=1}^{K} \Phi_I \langle \Phi_I | \Psi' \rangle \tag{35}$$

auf 1 normiert ist: $\langle \mathcal{P}\Psi' | \mathcal{P}\Psi' \rangle = 1$ (35a)

---

[1] (Kutzelnigg[K5] wies darauf hin)

Addiert man zu Ψ' irgendeine Funktion Φ_{K+1}, die zu allen Φ_I orthogonal ist, so bleibt offenbar die durch Gl.(35) definierte Funktion $\mathcal{P}\Psi'$ ungeändert. Diese gibt gewissermaßen eine Projektion von Ψ' auf den durch die Φ_I (I=1,....K) aufgespannten Funktionsraum wieder. Den durch (35) definierten Integraloperator $\mathcal{P}$ bezeichnet man als Projektionsoperator (J.v.Neumann [N8], S.115, später P.O.Löwdin [L9], wo auch weitere Literaturzitate zu finden sind).

Führt man in Gl.(33) die Variation nach $\tilde{\Psi}$ aus, so ergibt sich analog zur Schrödinger-Gleichung die Eigenwertgleichung (vgl. die Definition (22)))

$$\mathcal{H}_{\mathcal{P}}\tilde{\Psi} = W\tilde{\Psi} \tag{36}$$

oder ausführlicher unter Benutzung von Gl.(34) und (35)

$$\sum_{I,J} \Phi_I \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle = W\tilde{\Psi} \tag{36a}$$

Multipliziert man diese Gleichung von links skalar mit irgendeinem Φ_I, so erhält man

$$\boxed{\sum_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle = W \langle \Phi_I | \tilde{\Psi} \rangle} \qquad I = 1,2,..K \tag{36b}$$

Setzt man Gl.(32) ein, so resultiert das bereits gewonnene Gleichungssystem (29). Das bedeutet, daß die Variation der C_I mit der von $\tilde{\Psi}$ äquivalent ist. Damit ist aber der Weg für eine Variation auch der Φ_I frei.

Wie bei der bisherigen Anwendung des Variationsprinzips soll lediglich Φ_I^* variiert werden. Zu diesem Zweck wird der Variationsansatz (33) auch auf freie Variationen nach Φ_I^* (I=1,2...K) ausgedehnt. Die Φ_I sind dabei keinen Beschränkungen im Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ unterworfen, während $\tilde{\Psi}$ nachwievor gemäß Gl.(22) nur in einem K-dimensionalen Funktionsraum erklärt ist.

Die optimalen Basisfunktionen Φ_I genügen den folgenden Gleichungen:

$$\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\sum_J\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle(\mathcal{H}\Phi_J - W\Phi_J) + \tilde{\Psi}\sum_J\langle\tilde{\Psi}|\Phi_J\rangle\{\langle\Phi_J|\mathcal{H}|\Phi_I\rangle - \quad (37)$$
$$- W\langle\Phi_J|\Phi_I\rangle\} = 0 \quad (I=1,2,..K)$$

Aus der Gültigkeit von Gl.(36b) folgt,falls man nur I und J vertauscht und das konjugiert Komplexe bildet,daß die zweite Summe in Gl.(37) verschwindet.Somit bleibt übrig:

$$\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\sum_J\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle(\mathcal{H}\Phi_J - W\Phi_J) = 0 \quad (I=1,2,..K) \quad (38a)$$

Diese Gleichung läßt sich mit Hilfe von Gl.(22) und (32) schreiben:

$$\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle(\mathcal{H}\tilde{\Psi} - W\tilde{\Psi}) = 0 \quad (I=1,2,..K) \quad (38)$$

Aus Gl.(38) folgt,daß entweder alle $\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle = 0$ sind, $\tilde{\Psi}$ also außerhalb des von den Φ_I aufgespannten Funktionsraums $\mathfrak{S}_\varphi$ liegt(was Gl.(22)widerspricht)oder die Funktion $\tilde{\Psi}$ Eigenfunktion der Schrödinger-Gleichung (13) zum Eigenwert W ist.

Nun war bereits erwähnt worden, daß das lineare Gleichungssystem (29) in den C_I genau K unabhängige Lösungen besitzt. Diese definieren nach Gl.(22) genau so viele Funktionen $\tilde{\Psi}_I$ (I = 1,2....K).Gl.(38) besagt dann,daß der Funktionsraum $\mathfrak{S}_\varphi$ bei freier Variierbarkeit seiner Basis von genau K Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung (13)aufgespannt wird. Diese erhält man dann durch Lösung des Säkularproblems (29), d.h.durch eine solche unitäre Transformation der Φ_I , die die Matrix der H_{IJ} aus Gl.(29a) auf Diagonalgestalt bringt.

Als Ergebnis bekommt man also,daß K normierbare Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung (13) eine optimale Basis für die Konfigurationswechselwirkung sind.Das ist natürlich eine rein akademische Aussage,war Gl.(22) doch gerade ein Ansatz für eine Näherungsfunktion für die unbekannte

Wellenfunktion Ψ . Man wird also auch für die Variation(33) nach den Basisfunktionen Φ_I Näherungsmethoden anwenden.

Interessanter ist jedoch die Folgerung, daß das Variationsproblem (33) der simultanen Ermittlung von K Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung (13) äquivalent ist.Das Minimum dieses Variationsproblems entspricht dabei genau den K energetisch am tiefsten liegenden Zuständen des zugrunde gelegten atomaren Problems.Für K = 1 geht (33) natürlich in (28) über. Der wesentliche Unterschied zwischen (33) und (28) liegt aber darin,daß in (28) lediglich eine einzige Funktion $\tilde{\Psi}$ optimisiert wird,in (33) dagegen außerdem ein ganzer Funktionsraum, nämlich der von den Funktionen $\Phi_1, \Phi_2 \ldots . \Phi_K$ aufgespannte Raum $\mathcal{S}_\varphi$.

Bei einer beschränkten Variation (33) nach den Φ_I wird man aus rechentechnischen Gründen neben einer möglichst optimalen Wahl der Φ_I (I = 1,2.....K)Wert darauf legen,daß die Matrixelemente $\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle$ leicht berechnet werden können.Man wird speziell die funktionale Form der Φ_I vorgeben und so eine beschränkte Variation der Basisfunktionen durchführen.Der praktisch wichtigste Fall wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

4.Optimisierung von Slaterdeterminanten

Eine der wichtigsten Näherungen für die Konfigurationswechselwirkung ist der Ansatz (15) für die Basisfunktionen Φ_I (I = 1,2.....K).

Setzt man die Atomorbitale Ψ_j orthonormiert voraus, so sind auch die Φ_I normiert (vgl.[C6],Kap.VI 3).Ebenso ergibt sich, daß zwei Funktionen Φ_I und Φ_J, die sich in mindestens einem Orbital unterscheiden,zu einander orthogonal sind.

Geht man nun von einem orthonormalen Satz von $M \geq N$ Orbitalen aus,so lassen sich daraus insgesamt

$$K = \binom{M}{N} \tag{39}$$

orthonormale Basisfunktionen Φ_I für die Konfigurationswechselwirkung konstruieren. Die Zahl K wächst bereits für M = N + 2 mit $N^2/2$ an und für größere M noch wesentlich stärker an, ist also i.a. sehr groß.Um nun die Dimension des Säkularproblems (29) nicht zu groß werden zu lassen, ist es von Interesse,

1) die Zahl M so klein,wie zur Erzielung einer bestimmten Genauigkeit unbedingt erforderlich,zu wählen,

2) aus der Zahl der möglichen Φ_I nur solche auszuwählen, bei denen man sicher ist,daß sie zur Konfigurationswechselwirkung wesentlich beitragen.

Dieses zweite Problem hängt eng mit der Frage nach der Konvergenz der CI-Reihe zusammen(vgl.[S14,S15,S11,L3]). Es soll zunächst noch zurückgestellt werden, also mit der vollen Basis von $K = \binom{M}{N}$ Funktionen gearbeitet werden.

Die beschränkte Variation nach den Φ_I ist nunmehr auf eine freie Variation nach den Atomorbitalen zurückgeführt. Um diese überhaupt durchführen zu können, muß zunächst einmal der Ansatz (15) in den Variationsansatz(33) eingesetzt werden. Die Nebenbedingung (31) ist dabei durch die ihr äquivalente Bedingung zwischen den Atomorbitalen

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (i,j = 1,.....M) \tag{40}$$

zu ersetzen. Zur Unterscheidung sollen nunmehr in Zukunft kleine Buchstaben i,j für Orbitale,I,J* für Slaterdeterminanten verwendet werden. Dagegen führt es wohl kaum zu Verwechslungen, daß die gleiche Klammer-Symbolik für die Einelektronenintegrale $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ und die N-Elektronen-Integrale $\langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle$ benutzt wird.

Nach diesen Vorbemerkungen kann der Variationsansatz formuliert werden.

$$\delta\Big\{\sum_{I,J}^{K} \langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle - W \sum_{I=1}^{K} \langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | \tilde{\Psi} \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \Big\} = 0 \tag{41}$$

Variiert wird dabei zunächst nur nach der N-Elektronenfunktion $\tilde{\Psi}$. Die λ_{ij} sind die Lagrange-Parameter für die Orthonormierungsforderungen (40).

Die Variation nach $\tilde{\Psi}$ war in Abschnitt 3 unabhängig von der Wahl der Φ_I durchgeführt worden.Gl.(36) und damit auch Gl.(29) können daher ungeändert übernommen werden.

Die Änderung des Atomorbitals ψ_i um $\delta\psi_i$ ruft irgendwelche Änderungen der Φ_I hervor. Diese sollen allgemein mit $\delta\Phi_I$ bezeichnet werden.Da die ψ_j(j=1,....M)Spinorbitale sind,Φ_I nach dem Pauliprinzip also entweder das Orbital ψ_i enthält oder nicht, ist $\delta\phi_I \sim \delta\psi_i$, drückt also eine echte erste Variation aus.Man erhält dann aus dem Variationsproblem(41) für eine Variation nach ψ_i:

* Großbuchstaben

$$\sum_I \langle \delta\Phi_I|\tilde{\Psi}\rangle \Big\{ \sum_J \langle\tilde{\Psi}|\Phi_J\rangle\langle\Phi_J|\mathcal{H}|\Phi_I\rangle - w\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle \Big\}$$

$$+ \sum_{IJ} \langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\langle\delta\Phi_I|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i \lambda_{ij}\langle\delta\psi_i|\psi_j\rangle = 0 \qquad (42)$$

Setzt man nun das konjugiert Komplexe von Gl.(36b) in Gl.(42) ein, so verschwindet die erste Summe und es bleibt übrig:

$$\sum_{IJ} \langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\langle\delta\Phi_I|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i \lambda_{ij}\langle\delta\psi_i|\psi_j\rangle = 0 \qquad (42a)$$

Um hieraus eine Beziehung für ψ_i abzuleiten, müssen zunächst einmal die Matrixelemente $\langle\Phi_I|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle$ durch die Basisorbitale ausgedrückt werden.

Als $\mathcal{H}$ soll wie bisher der in Gl.(13) definierte Hamiltonoperator Verwendung finden. Dieser ist offenbar eine Summe aus Ein- und Zweielektronenoperatoren der allgemeinen Form

$$\mathcal{H} = \sum_i h_i + \sum_{i>j} g_{ij} \qquad (43)$$

Die Matrixelemente $H_{IJ} = \langle\Phi_I|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle$ für den allgemeinen Hamiltonoperator(43) sind bereits im Buch von Condon und Shortley [C6], S.169 f, (ferner [C5], [J1]) abgeleitet worden. Wir können uns daher an dieser Stelle auf eine Zusammenfassung beschränken:

a) Der Erwartungswert $\langle\Phi|\mathcal{H}|\Phi\rangle$ einer Slaterdeterminante $\Phi = \mathcal{A}\{\psi_{i_1}(1) \ldots\ldots \psi_{i_N}(N)\}$ ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\langle\Phi|\mathcal{H}|\Phi\rangle = \sum_{k=1}^{N} \int \psi_{i_k}(1) h_1 \cdot \psi_{i_k}(1) d\tau_1 + \sum_{k<\ell}^{N} \Big[\int \psi_{i_k}^*(1)\, \psi_{i_\ell}^*(2)\, g_{12}\, \psi_{i_k}(1)\cdot\psi_{i_\ell}(2) d\tau_1 d\tau_2 \Big] - \int \psi_{i_k}(1)\, \psi_{i_\ell}^*(2) \cdot g_{12}\, \psi_{i_\ell}(1)\cdot\psi_{i_k}(2) d\tau_1 d\tau_2 \Big] \qquad (44)$$

b) Unterscheiden sich Φ_I und Φ_J in einem einzigen Orbital, etwa ψ_i und ψ_j, so ist das Matrixelement H_{IJ} gegeben durch:

$$H_{IJ} = \int \psi_i^*(1) h \psi_j(1) d\tau_1 + \sum_{k=1}^{N}{}' \left[\int \psi_i^*(1) \psi_{i_k}^*(2) g_{12} \psi_j(1) \psi_{i_k}(2) d\tau_1 d\tau_2 \right.$$
$$\left. - \int \psi_i^*(1) \psi_{i_k}^*(2) g_{12} \psi_{i_k}(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \right] \qquad (44a)$$

Der Strich am Summenzeichen soll dabei andeuten, daß die Summation über alle den Funktionen Φ_I und Φ_J gemeinsamen Orbitale zu erstrecken sind.

c) Unterscheiden sich Φ_I und Φ_J in genau zwei Orbitalen, nämlich ψ_i und ψ_j in Φ_I gegenüber ψ_k und ψ_ℓ in Φ_J, so ist das Matrixelement H_{IJ} gegeben durch

$$H_{IJ} = \int \psi_i^*(1)\, \psi_j^*(2) \cdot g_{12}\, \psi_k(1)\, \psi_\ell(2)\, d\tau_1 d\tau_2 - \int \psi_i^*(1)\, \psi_j^*(2) \cdot g_{12} \cdot \psi_\ell(1)\, \psi_k(2) d\tau_1 d\tau_2 \qquad (44b)$$

d) Unterscheiden sich dagegen Φ_I und Φ_J in mehr als zwei Orbitalen, so ist $H_{IJ} = 0$

Damit sind sämtliche Matrixelemente $\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle$ bestimmt, so daß bei gegebenen Basisorbitalen $\{\psi_i\}$ das Säkularproblem (36b) gelöst werden kann. Dieses liefert, die Eigenwerte W und die Koeffizienten $\langle \Phi_I | \tilde{\Psi} \rangle$. Mit letzteren kann man dann auch den Energie-Erwartungswert (vgl. den Ansatz (41))

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{I,J} \langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle \qquad (45)$$

auf eine Summe von Ein- und Zweielektronenintegralen zurückführen. Die Größen $\langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle$ treten dabei als konstante Vorfakten der Integrale auf.

Faßt man gleiche Integrale zusammen, so erhält man schließlich:

$$\boxed{\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i,k} \beta_{ik} \int \psi_i^*(1) h \psi_k(1) d\tau_1 + \sum_{i<j} \sum_{k<\ell} \beta_{ij,k\ell} \left\{ \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_k(1) \psi_\ell(2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) g_{12} \psi_\ell(1) \psi_k(2) d\tau_1 d\tau_2 \right\}} \qquad (46)$$

In dieser endgültigen Summenformel (46) tritt das Einelektronenintegral $\int \psi_i^*(1) h \psi_k(1) d\tau_1$ mit einem Vorfaktor β_{ik} auf. Diesen erhält man durch Summation über all die Größen $\langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle$, bei denen Φ_I das Orbital ψ_i und Φ_J das Orbital ψ_k enthält und deren übrige Orbitale übereinstimmen. Diese Übereinstimmung kann u.U. durch eine Umordnung der Orbitale in Φ_I oder Φ_J erreicht werden. Dadurch ändern sich die Größen $\langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle$ um die Parität dieser Umordnung. Die Größen β_{ik} sind die Matrixelemente der Einteilchen-Dichtematrix von $\tilde{\Psi}$, definiert durch

$$N \int \tilde{\Psi}^*(1',2,\ldots,N)\, \tilde{\Psi}(1,2,\ldots,N)\, d\tau_2 \ldots d\tau_N = \sum_{i,k} \psi_i^*(1') \beta_{ik} \psi_k(1) \qquad (47)$$

Den Vorfaktor $\beta_{ij,kl}$ $(i<j, k<l)$ des Zweielektronenintegrals (44b) erhält man entsprechend durch Summation über all die Größen $\langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \langle \Phi_J | \tilde{\Psi} \rangle$, bei denen Φ_I die Orbitale ψ_i und ψ_j und Φ_J die Orbitale ψ_k und ψ_ℓ enthalten und deren Orbitale im übrigen übereinstimmen.

Die $\beta_{ij,k\ell}$ können ebenfalls als Matrixelemente aufgefaßt werden und zwar der Zweiteilchen-Dichtematrix (vgl. [L3], [M3], [D4], [D5]):

$$\binom{N}{2} \int \tilde{\Psi}^*(1',2',3\ldots N)\, \Psi(1,2,3,\ldots,N)\, d\tau_3 \ldots d\tau_N =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i<j} \sum_{k<\ell} \left[\psi_i(1') \psi_j(2') - \psi_i(2') \psi_j(1') \right]^* \beta_{ij,k\ell} \left[\psi_k(1) \psi_\ell(2) - \psi_\ell(1) \psi_k(2) \right] \qquad (47a)$$

Damit sind die Vorfaktoren der Ein- und Zweielektronenintegrale im Energie-Erwartungswert (46) erklärt.

Mit Hilfe von Gl.(46) können nunmehr auch die Variationen $\delta\phi_I$ und $\delta\psi_i$ in Gl.(42a) ausgeführt werden. Es ergibt die Variation nach den Orbitalen das folgende Gleichungssystem:[1)]

---

1) Bei der Ableitung wird die aus Gl.(47a) folgende Identität benutzt: $\beta_{ij,k\ell} = \beta_{kl,ij}$

$$\sum_{k=1}^{M}\Big\{\beta_{ik}h\psi_k+\sum_{j=1}^{i}\sum_{\ell=1}^{k}\beta_{ij,k\ell}\,(J_{j\ell}-K_{j\ell})\psi_k+\sum_{j=i}^{M}\sum_{\ell=k}^{M}\beta_{ij,k\ell}\,(J_{j\ell}-K_{j\ell})\psi_k\Big\}=\sum_k\lambda_{ik}\psi_k\quad(i=1,2,..M)\tag{48}$$

In diesen Gleichungen treten neben dem Differentialoperator h noch Integraloperatoren $J_{j\ell}$ und $K_{j\ell}$ auf:

a) Coulomb-Operatoren $J_j \equiv J_{jj}$

$$J_j\psi_k(1)=\int\psi_j^*(2)\,\psi_j(2)\,g_{12}\,\psi_k(1)\,d\tau_2\tag{48a}$$

b) Austauschoperatoren $K_j \equiv K_{jj}$:

$$K_j\psi_k(1)=\int\psi_j^*(2)\,\psi_k(2)\,g_{12}\,\psi_j(1)\,d\tau_2\tag{48b}$$

c) erweiterte Coulomb-Operatoren $J_{j\ell}$:

$$J_{j\ell}\psi_k(1)=\int\psi_j^*(2)\,\psi_\ell(2)\,g_{12}\,\psi_k(1)\,d\tau_2\tag{48c}$$

d) erweiterte Austausch-Operatoren $K_{j\ell}$:

$$K_{j\ell}\psi_k(1)=\int\psi_j^*(2)\,\psi_k(2)\,g_{12}\,\psi_\ell(1)\,d\tau_2=J_{jk}\psi_\ell(1)\tag{48d}$$

Im Sonderfall M = N, wenn es also nur eine einzige Slaterdeterminante gibt, gilt (vgl.Gl.(47),(47a) für $\tilde{\Psi}=\Phi$)

$$\beta_{ik}=\delta_{ik},\quad \beta_{ij,k\ell}=\delta_{ik}\cdot\delta_{j\ell}-\delta_{i\ell}\cdot\delta_{jk}$$

Die Gleichungen (48) gehen dann in die bekannten Hartree-Fock-Gleichungen über:

$$\Big[h+\sum_{j=1}^{N}(J_j-K_j)\Big]\cdot\psi_i=\sum_k\lambda_{ik}\cdot\psi_k\quad(i=1,2....N)\tag{49}$$

Die Lösungen dieser Gleichungen liefern die "beste" Eindeterminanten-Näherung für die Wellenfunktion.

Die auf den Gleichungen (49) basierende Hartree-Fock-Methode ist heute eins der gängigsten Verfahren der Theoretischen Chemie. Über sie existiert eine ausführliche Literatur, so daß es nicht nötig erscheint, hierauf näher einzugehen (vgl.z.B. [H2],[F1],[S8],[D4],[D5],[L10],[R3],[B5]).

Auch die allgemeinen Gleichungen (48) sind bereits, wenn auch anders formuliert, im Jahre 1955 unabhängig voneinander von Löwdin [L3-5] und McWeeny [M3] abgeleitet worden. Die vorliegende Ableitung hat jedoch den Vorteil, daß sie die durch Gl. (32) ausgedrückte Abhängigkeit von Basisfunktionen und CI-Koeffizienten explizit berücksichtigt.

Von den genannten Autoren wurde auch bereits darauf hingewiesen, daß der Energie-Erwartungswert Gl.(46) lediglich von der Ein- und Zweiteilchen-Dichtematrix der genäherten Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ [1] abhängt. Das Problem einer Energie-Abschätzung wäre also wesentlich vereinfacht, wenn man diese Dichtematrizen unabhängig von der Wellenfunktion gewinnen könnte (sog. N-Repräsentierbarkeitsproblem). Dieses Problem ist zur Zeit noch Gegenstand quantenchemischer Forschung (vgl. [W3], [S16-18]) und ist sicher nicht in absehbarer Zeit in allgemeiner Form lösbar. Damit aber rücken erneut die Gleichungen (48) in den Mittelpunkt der Betrachtung. Zunächst einmal sollen die Lagrange-Parameter durch eine Summe von Ein- und Zwei-Elektronen-Integralen ausgedrückt werden. Um das zu tun, wird die i-te der Gl.(48) mit einem gewissen ψ_m skalar multipliziert. Unter Beachtung der Gleichung (vgl.(47))

$$\beta_{ij,k\ell} = -\beta_{ij,\ell k}$$

erhält man

$$\sum_k \beta_{ik} \langle \psi_m | h | \psi_k \rangle + \sum_j^M \sum_{k<\ell}^M \beta_{ij,k\ell} \left[\langle \psi_m \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_m \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle \right] = \lambda_{im} \qquad (50)$$

Vertauscht man in dieser Gleichung die Indices m und i sowie j und ℓ und geht zum konjugiert Komplexen über, so ergibt sich

$$\sum_k \beta_{km} \langle \psi_k | h | \psi_i \rangle + \sum_\ell^M \sum_{k<j}^M \beta_{ij,m\ell} \left[\langle \psi_k \psi_j | g | \psi_\ell \psi_i \rangle - \langle \psi_k \psi_j | g | \psi_i \psi_\ell \rangle \right] = \lambda^*_{m\ell}$$

---

[1] und ebenso der wahren Wellenfunktion Ψ

Offenbar ist $\lambda_{im} \neq \lambda^*_{mi}$. Ferner sind die Größen λ_{ii} (für $m = i$ aus Gl.(50)):

$$\lambda_{ii} = \sum_k^M \beta_{ik} \langle \psi_i | h | \psi_k \rangle + \sum_j^M \sum_{k<\ell}^M \beta_{ij,k\ell} [\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle] \quad (50a)$$

nicht notwendig reell. Die Matrix der Lagrange-Parameter $\Lambda = (\lambda_{ij})$ ist also i.a. keine unitäre Matrix (im Widerspruch zu der unbewiesenen Annahme von Löwdin [L3]). Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Spur $\sum_i^M \lambda_{ii}$ reell ist:

$$\sum_i^M \lambda_{ii} = \sum_{i,k}^M \beta_{ik} \langle \psi_i | h | \psi_k \rangle + \sum_{i,j}^M \sum_{k<\ell}^M \beta_{ij,k\ell} [\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle]$$

$$= \sum_{i,k}^M \beta_{ik} \langle \psi_i | h | \psi_k \rangle + 2 \sum_{i<j}^M \sum_{k<\ell}^M \beta_{ij,k\ell} [\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle] \quad (51)$$

Vertauscht man die gleichwertigen Summationsindices i,j mit k,ℓ, so erhält man das konjugiert Komplexe dieser Gleichung, d.h. die Spur ist reell.

Gl.(51) zeigt, daß eine nützliche Eigenschaft der N-Elektronen-Lagrange-Parameter Λ_{IJ} für Orbital-Lagrange-Parameter λ_{ij} verloren gegangen ist, nämlich Gl.(A.1.7). Es gilt nämlich (vgl. Gl.(46) und (51))

$$\sum_i \lambda_{ii} = \langle \mathcal{H} \rangle + \sum_{i<j} \sum_{k<\ell} \beta_{ij,k\ell} [\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle] \quad (52)$$

In Mehrelektronensystemen unterscheiden sich also die Spur der Matrix der Lagrange-Parameter λ_{ij} und der Energie-Erwartungswert. Dies ist eine wesentliche Eigenschaft jeder Orbitaltheorie (also auch der Hartree-Fock-Methode) und beruht darauf, daß durch die Ersetzung des Zweielektronenoperators g im Hamiltonoperator durch Einelektronen-Integraloperatoren jedes Zweielektronenintegral doppelt gezählt wird (nämlich bei beiden Elektronen).

Subtrahiert man die Gleichungen (46) und (52), so erhält man eine bequemere Darstellung für den Energie-Erwartungswert, nämlich:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{M}\left(\lambda_{ii} + \sum_{k=1}^{M} \beta_{ik}\langle \psi_i | h | \psi_k \rangle\right) \qquad (52a)$$

Dieser Ausdruck wird noch vereinfacht, wenn man die gem. ihrer Definition (47) hermitische Matrix der β_{ik} auf Diagonalform bringt. In dieser neuen Basis ist

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \tfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{M}\left(\lambda'_{ii} + \beta'_{ii}\langle \psi'_i | h | \psi'_i \rangle\right) \qquad (52b)$$

d.h. die Beiträge der einzelnen Orbitale ψ'_i zur Gesamtenergie sind additiv[1].

Doch kehren wir zu den allgemeineren Atomorbitalen ψ_i (i=1,.... ....M) zurück!

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Bestimmung der ψ_i liegt in einer exakten Lösung der Gleichungen (48) Diese ist selbst bei einem festgehaltenen Satz β_{ik} und $\beta_{ij,k\ell}$ nur auf iterativem Wege möglich (Mikroiterationen).

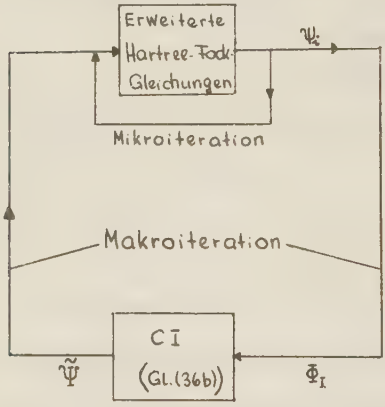
Damit aber ist das Problem einer CI-Rechnung mit "optimaler" Basis noch nicht gelöst. Im zweiten Schritt hat man vielmehr aus den ψ_i die einzelnen Slaterdeterminanten Φ_I zu bestimmen und mit diesen die Matrixelemente $\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle$. Dann sind die CI-Gleichungen (36b) zu lösen. Diese Gleichungen haben insgesamt K Lösungen $\tilde{\Psi}$.

Aus der CI-Rechnung müssen die Größen β_{ik} und $\beta_{ij,k\ell}$ bestimmt werden, um die Gl.(48) erneut lösen zu können. Da sich aber die Dichtematrizen der einzelnen Lösungen $\tilde{\Psi}$ unterscheiden, kann auch nur eine optimisiert werden. Man wird dazu i.a. diejenige wählen, die der tiefsten Gesamtenergie entspricht. (Abweichend hiervon wird in Kap.IV 2 auch die Möglichkeit diskutiert, für verschiedene Wurzeln von Gl.(36b) eine Kompromißbasis zu

[1] Für die sog. "natürlichen Orbitale" vgl. [L3-5, K5,6, L12,13]

wählen).

Hat man Gl.(48) erneut einem Prozeß von Mikroiterationen unterworfen, so gewinnt man einen neuen Satz von Orbitalen ψ_i, Slaterdeterminanten Φ_I und Matrixelementen H_{IJ} für die CI-Rechnung usw.Eine Lösung des kombinierten Problems (48)und (36b)ist also nur durch einen zusätzlichen Iterationsprozeß(Makroiterationen) zu erreichen.Das ist natürlich sehr zeitraubend.Dazu kommt,daß der Speicherplatzbedarf für die Dichtematrizen sehr groß ist(M^2für die β_{ik},M^4für die $\beta_{ij,k\ell}$), obwohl durch Symmetrieüberlegungen Einsparungen erzielt werden können.



Aus den genannten Zeit-und Speicherplatzgründen ist man auch für die Lösung der kombinierten Gleichungen(48)und (36b)auf Näherungen angewiesen.Eine Näherung,die z.B.für die Hartree-Fock-Gleichungen exakt richtig ist(vgl.S.30),ist der Ansatz (vgl.[L3])

$$\beta_{ij,k\ell} = \beta_{ik}\beta_{j\ell} - \beta_{i\ell}\cdot\beta_{jk} \qquad (53)$$

für die Elemente der Zweiteilchen-Dichtematrix.Diese Näherung wird in der Ergänzung 2 diskutiert.

Ein wesentliches Ergebnis dieser Ergänzung ist, daß die Näherung (53) nur für eine Linearkombination von Hartree-Fock-Orbitalen gültig ist. Ferner zeigte sich,daß die Gl.(48) zwar die Hartree-Fock-Gleichungen als Spezialfall enthalten,

aber nur für die besetzten Orbitale.Für die unbesetzten(virtuellen)Orbitale dagegen geben die Gleichungen (48) keine Auskunft.Das liegt daran,daß die Lagrange-Parameter λ_{ij}, obwohl sie aus den gleichen Bedingungen (40) stammen,in der Hartree-Fock-Methode eine andere physikalische Bedeutung haben als in diesem Abschnitt.Sie geben nämlich nach Gl.(52)und Gl. (A.2.7)den Energiebeitrag eines Orbitals zur Gesamtenergie an.Dieser stimmt nur für die besetzten Hartree-Fock-Orbitale mit Ein-Elektronenniveaus überein (unter geeigneten Nebenbedingungen).

Unbefriedigend bleibt ferner in diesem Abschnitt die Frage der nicht-diagonalen Lagrange-Parameter,speziell die Tatsache, daß sie sich durch keine unitäre Transformation der Atomorbitale beseitigen lassen.

Auf alle diese Fragen, soll im nächsten Kapitel eingegangen werden und zwar von einem völlig anderen Ausgangspunkt her: dem von Elektronen und -Fehlstellen in Atomen.Viele der aufgezählten Schwierigkeiten lassen sich durch eine geeignete Näherung beseitigen,nämlich Gl.(88a),die wesentlich schwächer als Gl.(53) ist.

Bevor dies jedoch geschieht, sollen kurz die in der neueren Literatur unabhängig von dieser Arbeit diskutierten "Multi-Configuration-SCF-Methods"[1] erwähnt werden(vgl.[J2,3,V3-5, H6]).

---

1) Besser "restricted Multi-Configuration-SCF-Methods" zum Unterschied von Gl.(48),für die der Ausdruck "exact"oder "unrestricted" reserviert werden soll.

Diese sind allgemeiner als die Hartree-Fock-Gleichungen (49), bringen aber Einschränkungen gegenüber Gl.(48) durch die folgenden Näherungen:

a) Die Gesamtzahl M der Orbitale wird aufgeteilt in Rumpf-und Valenzorbitale.

b) In den Ansatz (35) werden nur solche Slaterdeterminanten aufgenommen, die sich in ihren Valenz-Orbitalen unterscheiden. Dadurch bleiben die Besetzungszahlen der Rumpforbitale während des gesamten Iterationsprozesses (Makroiterationen, siehe S.34) unverändert.

Diese Methoden gehen auf Zweikonfigurationsrechnungen von Veillard [V3] an Atomen in der Reihe Beryllium bis Sauerstoff zurück. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der sehr einfachen Gestalt der Ein-und Zweiteilchen-Dichtematrizen ($ß_{ik}$) und ($ß_{ij,kl}$). Das wird allerdings dadurch erkauft, daß die Korrelation der Rumpfelektronen nur sehr unvollständig berücksichtigt wird. Rechnungen mit diesen Methoden sind inzwischen bis zum Kohlenstoff durchgeführt worden ([A6, BO]). Sie sind in Kap.V mit unseren eigenen Rechnungen verglichen worden.

III. ABLEITUNG DER CIVO-METHODE

1. Der Variationsansatz

Im letzten Abschnitt (vgl. S. 29f) war die folgende Aufgabe gestellt worden:

1. Gegeben sei ein Satz von M orthonormalen Einelektronenfunktionen (Spinorbitalen) ψ_i. Konstruiere daraus sämtliche möglichen N-Elektronen-Slaterdeterminanten Φ_I $(I = 1,2.....K, K = \binom{M}{N})$

2. Benutze diese Φ_I als Basis für eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung (CI-Rechnung)

3. Wähle die ψ_i so, daß die tiefste Wurzel W aus der CI-Rechnung möglichst niedrig wird.

Ist die Zahl M der Atomorbitale jedoch kleiner als 2N, so ist es oft einfacher, eine andere Betrachtungsweise anzustellen:

1'. Gegeben sei ein Satz von M orthonormalen Spinorbitalen ψ_i. Konstruiere daraus sämtliche möglichen (M - N)-Elektronen-Slaterdeterminanten $\overline{\Phi_I}$ $(I = 1,2,...$ $...K, K = \binom{M}{N})$.

2'. Ersetze das N-Elektronensystem durch ein fiktives System von M Elektronen und M - N "Löchern".

3'. Konstruiere aus den $\overline{\Phi_I}$ eine (M - N)-Löcher-Funktion $\overline{\Gamma}$ $(1,2,.....M - N)$

4'. Wähle die ψ_i und $\overline{\Gamma}$ derart, daß das Gesamtsystem aus M Elektronen und M - N Löchern eine möglichst niedrige Gesamtenergie besitzt.

Das CI-Problem 3. ist dabei dieser Ermittlung optimaler Löcherfunktionen äquivalent.

Damit das Problem überhaupt sinnvoll ist, muß $M > N$ vorausgesetzt werden.Ferner ist den Löchern (vgl.dazu deren Definition in der Feldtheorie bei Dirac [D3]) eine negative Elektronenmasse $-m$ und eine Ladung $+e$ zuzuordnen,so daß insgesamt eine Gesamt-Elektronenmasse $N \cdot m$ und eine Gesamt-Elektronen-Ladung $-N \cdot e$ resultiert.Ferner ist gem.der Wahrscheinlichkeitsinterpretation (2) der Wellenfunktion eine Art Autokorrelation auszuschließen, die darin besteht,Elektron und Loch im gleichen Orbital, aber an verschiedenen Stellen des Raumes vorzufinden.

Der Vorteil dieses Vorgehens gegenüber dem letzten Abschnitt wird darin liegen, daß man sich in den Gleichungen für die optimalen Orbitale (Gl.(82)) der Zweiteilchen-Dichtematrix entledigen kann.Deren Einfluß steckt vielmehr völlig in der Gl.(75), die man für Γ erhält.

Um nun aus der durch Gl.(22) definierten N-Elektronenfunktion $\tilde{\Psi}$ eine (M - N)-Löcherfunktion Γ zu gewinnen, wird zunächst einmal die vereinigte Slaterdeterminante (vgl.Gl.(15))

$$\Psi_v = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_M| \tag{54}$$

aller Atomorbitale eingeführt.Die Funktion Γ soll dann durch die folgende Integraloperation festgelegt werden:

$$\Gamma(N+1,..M) = \sqrt{\binom{M}{N}} \int \tilde{\Psi}^*(1,2,..N)\, \Psi_v(1,2,..N,N+1,..M)\, d\tau_1 .. d\tau_N \tag{55}$$

Führt man die in Gl.(55) vorgenommenen Integraloperationen in der gesamten Gl.(22) durch, so erhält man

$$\Gamma \cdot \sqrt{\binom{M}{N}} \sum_I C_I^* \int \Phi_I^*(1,2,..N)\, \Psi_v(1,2,..N,N+1,..M)\, d\tau_1 .. d\tau_N \tag{56}$$
$$= \sum_I C_I^* \varepsilon_I \bar{\Phi}_I(N+1,..M)$$

In dieser Gleichung sind die (M -N)-Löcherfunktionen $\overline{\Phi_I}$ definiert durch

$$\overline{\Phi_I}(N+1,..M) = \varepsilon_I \binom{M}{N} \int \Phi_I^*(1,2,..N)\, \Psi_v(1,2,..N,N+1,..M)\, d\tau_1 .. d\tau_N \qquad (57)$$

Wie man leicht nachrechnet,wirkt die Integration in Gl.(57) so, daß gerade die Orbitale aus Ψ_v wegintegriert werden,die in Φ_I auftreten. Das bedeutet,daß $\overline{\Phi_I}$ eine Slaterdeterminante aus denjenigen Orbitalen von Ψ_v ist, die in Φ_I nicht auftreten. Die Größe ε_I in Gl.(56) und (57) ist die Parität der Permutation, die aus der Reihenfolge der Orbitale, wie sie in der Kombination $\Phi_I \cdot \overline{\Phi_I}$ vorliegt,die natürliche Reihenfolge in Ψ_v wieder herstellt.

Es gilt also für jedes I die folgende Produktdarstellung[1]:

$$\Psi_v = \varepsilon_I \mathcal{A}'(\Phi_I \cdot \bar{\Phi}_I) \qquad (58)$$

Der Antisymmetrisierungsoperator

$$\mathcal{A}' = \sqrt{\frac{N!(M-N)!}{M!}} \sum_P{}' \varepsilon_P P, \qquad (59)$$

der in dieser Gleichung auftritt,enthält eine Summe über alle die Permutationen,die Elektronenkoordinaten aus Φ_I mit solchen aus $\overline{\Phi_I}$ vertauschen.

Gl.(56) ist die der Gl.(22) entsprechende Gleichung für Löcherfunktionen.Jedem $\tilde{\Psi}$ ist in umkehrbar eindeutiger Weise eine Löcherfunktion Γ zugeordnet.Für die Entwicklungskoeffizienten gilt die Beziehung

$$\langle \bar{\Phi}_I | \Gamma \rangle = \varepsilon_I C_I^* = \varepsilon_I \langle \tilde{\Psi} | \Phi_I \rangle \qquad (I=1,2,..K) \qquad (60)$$

---

[1] Produkt im üblichen Sinne

Für spätere Zwecke soll noch folgende Gleichung angegeben werden:

$$\mathcal{A}'(\Phi_I \cdot \bar{\Phi}_J) = 0 \qquad (I \neq J) \tag{61}$$

Diese Beziehung folgt daraus, daß das Produkt $\Phi_I \cdot \overline{\Phi_J}$ für $J \neq I$ zumindest ein Orbital doppelt enthält. Die Anwendung des Operators $\mathcal{A}'$ erzeugt dann eine Null (nach bekannten Determinantensätzen). Mit Hilfe von Gl.(58) und (61) ist dann auch leicht nachzuprüfen, daß

$$\mathcal{A}'(\tilde{\Psi} \cdot \Gamma) = \Psi_v \tag{62}$$

Damit eine Variation des Energieerwartungswertes des N-Elektronenproblems nach der Löcherfunktion Γ durchgeführt werden kann, muß noch ein der Gl.(35) entsprechender Ausdruck für die zur Konkurrenz zugelassenen Vergleichsfunktionen Γ' angegeben werden. Entsprechend Gl.(55) wird eine Löcherfunktion $\bar{\mathcal{P}}\Gamma'$ durch die folgende Beziehung eingeführt:

$$\bar{\mathcal{P}}\Gamma'(N+1,..M) = \sqrt{\binom{M}{N}} \int [\mathcal{P}\Psi'(1,2,..N)]^* \Psi_v(1,2,..N,N+1,..M)\, d\tau_1 .. d\tau_N$$

Setzt man in diese Gleichung Gl.(35) ein, so erhält man unter Benutzung der Definition (57)

$$\bar{\mathcal{P}}\Gamma'(N+1,..M) = \sum_I \varepsilon_I \langle \Psi' | \Phi_I \rangle \bar{\Phi}_I(N+1,..M)$$

Analog zu Gl.(60) kann man Größen $\langle \bar{\Phi}_I | \Gamma' \rangle$ definieren:

$$\langle \bar{\Phi}_I | \Gamma' \rangle = \varepsilon_I \langle \Psi' | \Phi_I \rangle \tag{60a}$$

Dann ist

$$\bar{\mathcal{P}}\Gamma'(N+1,..M) = \sum_I \bar{\Phi}_I \langle \bar{\Phi}_I | \Gamma' \rangle \tag{63}$$

Genau wie der Operator $\mathcal{P}$ in Gl.(35) ist also auch der durch Gl.(63) definierte Integraloperator $\bar{\mathcal{P}}$ ein Projektionsoperator.

Setzt man ferner Gl.(60a) in Gl.(35a) ein, so ergibt sich

$$\sum_I |\langle \bar{\Phi}_I | \Gamma' \rangle|^2 = \sum_I |\langle \Psi' | \Phi_I \rangle|^2 = 1 \qquad (64)$$

Das bedeutet: Wenn $\mathcal{P}\Psi'$ auf 1 normiert ist, so gilt das auch für $\bar{\mathcal{P}}\Gamma'$. Da die Forderungen (40) ungeändert übernommen werden können, sind die Nebenbedingungen für den Variationsansatz bereits komplett. Um eine echte Variation nach der Funktion Γ durchführen zu können, bleibt noch übrig, auch im Energie-Erwartungswert Gl.(45) die Funktion $\tilde{\Psi}$ zu eliminieren.

a) Ersetzung von Ψ' durch Γ in den variierten Einelektronenintegralen

Das Integral

$$\langle \Psi_v | \sum_{i=1}^{M} h_i | \Psi_v \rangle = \sum_{i=1}^{M} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle \qquad (65)$$

ist unmittelbar aus Gl.(44) abzuleiten. Faßt man irgendwelche N der M Orbitale zu Φ_I zusammen, so folgt aus Gl.(65)

$$\langle \Psi_v | \sum_{i=1}^{M} h_i | \Psi_v \rangle = \langle \Phi_I | \sum_{i=1}^{N} h_i | \Phi_I \rangle + \langle \bar{\Phi}_I | \sum_{i=N+1}^{M} h_i | \bar{\Phi}_I \rangle \qquad (65a)$$

Unterscheiden sich zwei Slaterdeterminanten Φ_I und Φ_J in genau einem Orbital, etwa dem k-ten, so erhält man aus Gl.(44a) und (58):

$$\langle \Phi_I | \sum_{i=1}^{N} h_i | \Phi_J \rangle = \langle \psi_{i_k} | h | \psi_{j_k} \rangle = \langle \bar{\Phi}_J | \sum h_i | \bar{\Phi}_I \rangle$$

Nun ist in diesem Fall $\varepsilon_I \cdot \varepsilon_J = -1$ (Vertauschung von ψ_{i_k} und ψ_{j_k}), so daß also gilt

$$\langle \Phi_I | \sum_i h_i | \Phi_J \rangle = -\langle \bar{\Phi}_J | \sum_i h_i | \bar{\Phi}_I \rangle \cdot \varepsilon_I \varepsilon_J \qquad (65b)$$

Diese Beziehung gilt offenbar auch, wenn Φ_I und Φ_J sich in mehr als einem Orbitale unterscheiden, da dann (vgl.S.28) beide Seiten verschwinden. Faßt man die Gleichungen (65a) und (65b) zusammen, so erhält man also

$$\langle\Phi_I|\sum_{i=1}^{N} h_i|\bar{\Phi}_J\rangle = \left\{\langle\Psi_\nu|\sum_{i=1}^{M} h_i|\Psi_\nu\rangle\,\delta_{IJ} - \langle\bar{\Phi}_J|\sum_{i=N+1}^{M} h_i|\bar{\Phi}_I\rangle\right\}\cdot\varepsilon_I\cdot\varepsilon_J \qquad (65c)$$

Multipliziert man auf beiden Seiten mit der folgenden Gleichung (vgl.dazu Gl.(60a))

$$\langle\Psi'|\Phi_I\rangle\langle\Phi_J|\Psi'\rangle = \varepsilon_I\cdot\varepsilon_J\,\langle\bar{\Phi}_I|\Gamma'\rangle\langle\Gamma'|\bar{\Phi}_J\rangle, \qquad (65d)$$

summiert über alle I und J und beachtet die Definitionen(35) und (63) für $\mathcal{P}\Psi'$ und $\bar{\mathcal{P}}\Gamma'$ sowie die Normierungsvorschrift(64), so gilt:

$$\langle\mathcal{P}\Psi'|\sum_{i=1}^{N} h_i|\mathcal{P}\Psi'\rangle = \langle\Psi_\nu|\sum_{i=1}^{M} h_i|\Psi_\nu\rangle - \langle\bar{\mathcal{P}}\Gamma'|\sum_{i=N+1}^{M} h_i|\bar{\mathcal{P}}\Gamma'\rangle \qquad (66)$$

Damit ist die Ersetzung von Ψ' durch Γ' in den Einelektronenintegralen abgeschlossen.

b) Ersetzung von Ψ' durch Γ' in den variierten Zweielektronenintegralen.

Das Integral

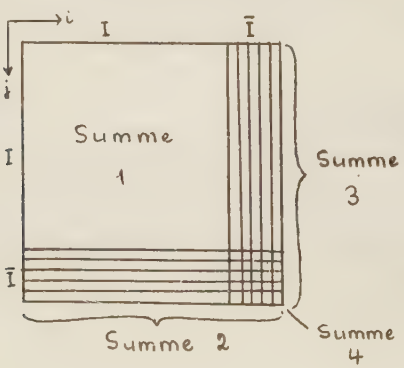
$$\langle\Psi_\nu|\sum_{i<j} g_{ij}|\Psi_\nu\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\left\{\langle\psi_i\psi_j|g|\psi_i\psi_j\rangle - \langle\psi_i\psi_j|g|\psi_j\psi_i\rangle\right. \qquad (67)$$

ist wieder unmittelbar aus Gl.(44) ableitbar.

Wie bei der Auswertung der Einelektronenintegrale können die Orbitale ψ_i, ψ_j in solche eingeteilt werden, die in einem bestimmten Φ_I vorkommen (Abkürzung $i \in I$ und $j \in I$) und in solche, die im zugeordneten $\bar{\Phi}_I$ vorkommen(Abkürzung $i \in \bar{I}$ und $j \in \bar{I}$).

Man kann dann für die Doppelsumme schreiben(vgl.aus Abbildung):

$$\sum_{i,j} = \sum_{i\in I}\sum_{j\in I} + \sum_{i}\sum_{j\in\bar{I}} + \sum_{i\in\bar{I}}\sum_{j} - \sum_{i\in\bar{I}}\sum_{j\in\bar{I}}$$



Der letzte Term ist dabei abzuziehen,da diese Doppelsumme in den beiden mittleren doppelt gezählt wurde. Führt man diese Summendarstellung in Gl.(67) durch,so kann man schreiben:

$$\langle \Psi_v | \sum_{i<j}^{M} g_{ij} | \Psi_v \rangle = \langle \bar{\Phi}_I | \sum_{i<j}^{N} g_{ij} | \bar{\Phi}_I \rangle + \sum_i \{ \langle \psi_i \bar{\Phi}_I | g | \psi_i \bar{\Phi}_I \rangle - \langle \psi_i \bar{\Phi}_I | g | \bar{\Phi}_I \psi_i \rangle \} - \langle \bar{\Phi}_I | \sum_{i<j} g_{ij} | \bar{\Phi}_I \rangle \tag{68}$$

In dieser Gleichung treten Mehrelektronen-Coulomb-und Austausch - Integrale auf, die wie folgt definiert sein sollen:

$$\langle \psi_i \bar{\Phi}_I | g | \psi_i \bar{\Phi}_I \rangle = N \int \psi_i^*(1) \bar{\Phi}_I^*(N+1, \ldots M) \cdot g_{1,N+1} \psi_i(1) \bar{\Phi}_I(N+1, \ldots M) \, d\tau_1 d\tau_{N+1} \ldots d\tau_M \tag{68a}$$

$$\langle \psi_i \bar{\Phi}_I | g | \bar{\Phi}_I \psi_i \rangle = N \int \psi_i^*(1) \bar{\Phi}_I^*(N+1, \ldots M) \cdot g_{1,N+1} \psi_i(N+1) \bar{\Phi}_I(1, N+2, \ldots M) \, d\tau_1 d\tau_{N+1} \ldots d\tau_M \tag{68b}$$

Sehr rasch läßt sich auch der Fall behandeln, daß sich zwei Slaterdeterminanten $\bar{\Phi}_I$ und $\bar{\Phi}_J$ in genau zwei Orbitalen unterscheiden, etwa ψ_{i_k}, ψ_{i_ℓ} und ψ_{j_k}, ψ_{j_ℓ}. Dann ist nämlich (vgl. Gl.(44b))

$$\langle \bar{\Phi}_I | \sum_{i<j} g_{ij} | \Phi_J \rangle = \langle \psi_{i_k} \psi_{i_\ell} | g | \psi_{j_k} \psi_{j_\ell} \rangle - \langle \psi_{i_k} \psi_{i_\ell} | g | \psi_{j_\ell} \psi_{j_k} \rangle = \langle \bar{\Phi}_J | \sum_{i<j} g_{ij} | \bar{\Phi}_I \rangle$$

Da $\varepsilon_I \cdot \varepsilon_J = +1$ (zwei Vertauschungen!), gilt also

$$\langle \bar{\Phi}_I | \sum_{i<j} g_{ij} | \bar{\Phi}_J \rangle = \varepsilon_I \cdot \varepsilon_J \langle \bar{\Phi}_J | \sum_{i<j} g_{ij} | \bar{\Phi}_I \rangle \tag{69}$$

Im Fall, daß sich $\bar{\Phi}_I$ und $\bar{\Phi}_J$ in genau einem Orbital (ψ_{i_k} bzw. ψ_{j_k}) unterscheiden, kommt Gl.(44a) zur Anwendung.
Danach ist (beachte die Definitionen (68a,b))

$$\begin{aligned}
\langle \bar{\Phi}_I | \sum_{i<j} g_{ij} | \bar{\Phi}_J \rangle &= \sum_{i \in I} \left[\langle \psi_i \psi_{i_k} | g | \psi_i \psi_{j_k} \rangle - \langle \psi_i \psi_{i_k} | g | \psi_{j_k} \psi_i \rangle \right] \\
&= \sum_{i=1}^{M} \left[\langle \psi_i \psi_{i_k} | g | \psi_i \psi_{j_k} \rangle - \langle \psi_i \psi_{i_k} | g | \psi_{j_k} \psi_i \rangle \right] \\
&\quad - \sum_{i=1} \left[\langle \psi_i \psi_{i_k} | g | \psi_i \psi_{j_k} \rangle - \langle \psi_i \psi_{i_k} | g | \psi_{j_k} \psi_i \rangle \right] \\
&= \sum_{i=1}^{M} \left[\langle \psi_i \bar{\Phi}_J | g | \psi_i \bar{\Phi}_I \rangle - \langle \psi_i \bar{\Phi}_J | g | \bar{\Phi}_I \psi_i \rangle \right] - \langle \bar{\Phi}_J | \sum_{i<j} g_{ij} | \bar{\Phi}_I \rangle
\end{aligned}$$

Führt man wiederum die Parität $\varepsilon_I \cdot \varepsilon_J = -1$ (eine Vertauschung)

ein, so ergibt sich aus der letzten Gleichung

$$\langle\Phi_I|\sum_{i<j} g_{ij}|\Phi_J\rangle = \varepsilon_I\cdot\varepsilon_J\left\{\langle\bar{\Phi}_J|\sum_{i<j} g_{ij}|\bar{\Phi}_I\rangle - \sum_{i=1}^{M}\left[\langle\psi_i\bar{\Phi}_J|g|\psi_i\bar{\Phi}_I\rangle - \langle\psi_i\bar{\Phi}_J|g|\bar{\Phi}_I\psi_i\rangle\right]\right\} \tag{70}$$

Gl.(69) ist offenbar ein Spezialfall der soeben abgeleiteten Gl.(70).In dem Falle, daß sich Φ_I und Φ_J in zwei Orbitalen unterscheiden, ist nämlich die zweite Summe in Gl.(70) gleich Null, so daß Gl.(69) übrig bleibt.

Unterscheiden sich Φ_I und Φ_J in mehr als zwei Orbitalen, so ist Gl.(70) trivialerweise erfüllt, da dann sämtliche Zweielektronenintegrale verschwinden.Die Gl.(68) und (70) lassen sich in einer Gleichung zusammenfassen:

$$\langle\Phi_I|\sum_{i<j}^{N} g_{ij}|\Phi_J\rangle = \varepsilon_I\cdot\varepsilon_J\left\{\langle\Psi_v|\sum_{i<j}^{M} g_{ij}|\Psi_v\rangle\cdot\delta_{IJ} + \langle\bar{\Phi}_J|\sum_{\substack{i<j\\N+1}}^{M} g_{ij}|\bar{\Phi}_I\rangle - \sum_{i=1}^{M}\left[\langle\psi_i\bar{\Phi}_J|g|\psi_i\bar{\Phi}_I\rangle - \langle\psi_i\bar{\Phi}_J|g|\bar{\Phi}_I\psi_i\rangle\right]\right\} \tag{71}$$

Multipliziert man diese Gleichung mit Gl.(65d) und summiert über alle I und J, so erhält man wie im Fall von Gl.(66):

$$\langle\mathcal{P}\Psi'|\sum_{i<j} g_{ij}|\mathcal{P}\Psi'\rangle = \langle\Psi_v|\sum_{i<j}^{M} g_{ij}|\Psi_v\rangle + \langle\bar{\mathcal{P}}\Gamma'|\sum_{i<j} g_{ij}|\bar{\mathcal{P}}\Gamma'\rangle - \sum_{i=1}^{M}\left[\langle\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma'|g|\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma'\rangle - \langle\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma'|g|\bar{\mathcal{P}}\Gamma'\psi_i\rangle\right] \tag{72}$$

Damit ist auch die Ersetzung von $\mathcal{P}\Psi'$ durch $\bar{\mathcal{P}}\Gamma'$ in den Zweielektronen-Integralen vollzogen.Faßt man nun Gl.(66) und (72) zusammen, so ergibt sich die gesuchte Darstellung des variierten Energie-Erwartungswertes

$$\begin{aligned}\langle\mathcal{H}\rangle_{var.} &= \langle\mathcal{P}\Psi'|\sum_{i=1}^{N} h_i + \sum_{i<j}^{N} g_{ij}|\mathcal{P}\Psi'\rangle\\ &= \langle\Psi_v|\sum_{i=1}^{M} h_i + \sum_{i<j}^{M} g_{ij}|\Psi_v\rangle + \langle\bar{\mathcal{P}}\Gamma'|-\sum_{i=N+1}^{M} h_i + \sum_{\substack{i<j\\N+1}}^{M} g_{ij}|\bar{\mathcal{P}}\Gamma'\rangle\\ &\quad - \sum_{i=1}^{M}\left[\langle\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma'|g|\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma'\rangle - \langle\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma'|g|\bar{\mathcal{P}}\Gamma'\psi_i\rangle\right]\end{aligned} \tag{73}$$

In dieser Beziehung ist als Sonderfall auch die Gleichung für den unvariierten Energieausdruck enthalten:

$$W = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \sum_{i}^{N} h_i + \sum_{i<j}^{N} g_{ij} | \tilde{\Psi} \rangle$$
$$= \langle \Psi_v | \sum_{i=1}^{M} h_i + \sum_{i<j}^{M} g_{ij} | \Psi_v \rangle + \langle \Gamma | \sum_{i=N+1}^{M} h_i + \sum_{i<j} g_{ij} | \Gamma \rangle$$
$$- \sum_{i=1}^{M} [\langle \psi_i \Gamma | g | \psi_i \Gamma \rangle - \langle \psi_i \Gamma | g | \Gamma \psi_i \rangle] \qquad (73a)$$

Entsprechend findet man für die Matrixelemente des Säkularproblems (36b) durch Kombination von Gl.(65c) und (71):

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = \varepsilon_I \cdot \varepsilon_J \cdot \Big\{ \langle \Psi_v | \sum_{i=1}^{M} h_i + \sum_{i<j}^{M} g_{ij} | \Psi_v \rangle \delta_{IJ} + \langle \bar{\Phi}_J | \sum_{i=N+1}^{M} h_i + \sum_{i<j}^{M} g_{ij} | \bar{\Phi}_I \rangle$$
$$- \sum_{i=1}^{M} [\langle \psi_i \bar{\Phi}_J | g | \psi_i \bar{\Phi}_I \rangle - \langle \psi_i \bar{\Phi}_J | g | \bar{\Phi}_I \psi_i \rangle] \Big\} \qquad (73b)$$

Versucht man nun Gl.(73a) zu interpretieren, so läßt sich folgendes feststellen:

Die Energie des N-Elektronenproblems ist in drei Anteile zerlegt:

1) Die Energie eines fiktiven M-Elektronenproblems in der Eindeterminanten-Näherung. Jedes Orbital ist mit einem Elektron besetzt

2) die Energie einer (M-N)-Löcherfunktion Γ . Der Fehlstellencharakter macht sich dadurch bemerkbar, daß der Einelektronenoperator h_i, der nach Gl.(13) durch

$$h_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{Z \cdot e(-e)}{R_i}$$

gegeben ist, durch

$$h_i' = - h_i = - \frac{\hbar^2}{2(-m)} \Delta_i + \frac{Z \cdot e(+e)}{R_i}$$

ersetzt wird. Dieser Operator h_i' aber beschreibt die Bewegung eines Teilchens mit negativer Elektronenmasse und ent-

gegengesetzter Elektronenladung, also einer Elektronen-Fehlstelle, im Feld des nackten Kerns. Der Zweielektronenoperator g_{ij} bleibt ungeändert, da sich offenbar Löcher genau wie Elektronen abstoßen. Auch die etwa im Buch von Slater ([S13],S.194) angegebenen Ausdrücke für die Ein-und Zweielektronen-Integrale unter Berücksichtigung relativistischer Effekte zeigen dieselben Eigenschaften der Fehlstellen,wenn nämlich neben den Vorzeichen der Elektronenmasse und-ladung auch die elektronischen Spin-und Bahnmomente geändert werden. Ferner ist Γ per definitionem (Gl.(55)) antisymmetrisch gegenüber Teilchenvertauschung,d.h.genau wie die Elektronen sind auch die Fehlstellen Fermionen.

3) Die Wechselwirkung von Elektronen und Löchern.Diese ist selbstverständlich anziehend, da beide "Teilchensorten" verschiedenes Vorzeichen der Ladung besitzen.Zu beachten ist allerdings,daß in Gl.(73a) auch Austauschterme zwischen Elektronen und Fehlstellen auftreten.

Der Erwartungswert (44) für die Eindeterminanten-Näherung ist offenbar ein Spezialfall von Gl.(73a),nämlich genau der,daß Γ eine einzige Slaterdeterminante ist. Dann fallen die M-N Fehlstellen mit M-N Elektronen zusammen und löschen sich gegenseitig - hinsichtlich ihrer Ladung,Masse und magnetischen Momente - aus.

Zum Abschluß dieses Abschnittes kann das Variationsproblem für die ψ_i und für Γ formuliert werden:

Gesucht werden die stationären Lösungen des Energie-Erwartungswertes (73) unter den Nebenbedingungen (40) und (64) (Lagrange-Parameter λ_{ij} und μ).Der Variationsansatz lautet dann unter Beachtung der Definitionen (54) und (63):

$$\delta\Big\{\sum_{i=1}^{M}\langle\psi_i|h|\psi_i\rangle+\sum_{i<j}^{M}\big(\langle\psi_i\psi_j|g|\psi_i\psi_j\rangle-\langle\psi_i\psi_j|g|\psi_j\psi_i\rangle\big)$$
$$+\sum_{I,J}^{K}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\Big[\langle\bar{\Phi}_I|-\sum_i h_i+\sum_{i<j}g_{ij}|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle-\sum_{i=1}^{M}\big[\langle\psi_i\bar{\Phi}_I|g|\psi_i\bar{\Phi}_J\rangle$$
$$-\langle\psi_i\bar{\Phi}_I|g|\bar{\Phi}_J\psi_i\rangle\big]\cdot\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle\Big]$$
$$-\sum_{i,j}\lambda_{ij}\langle\psi_i|\psi_j\rangle-\mu\sum_I\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\bar{\Phi}_I|\Gamma\rangle\Big\}=0 \qquad (74)$$

für beliebige Variationen nach Γ und ψ_i (i =1,2...M).

Die Variation von (73) nach den ψ_i kann wie folgt interpretiert werden:

Variiert wird nach den Orbitalen ψ_i(i = 1,2....M) in der vereinigten Slaterdeterminante Ψ_v im fiktiven M-Elektronen-Raum. Die Unterdeterminanten $\bar{\Phi}_I$(I = 1,2.....K, K = $\binom{M}{N}$) von Ψ_v spannen einen Unterraum des N-Elektronenraums und die Unterdeterminanten $\bar{\bar{\Phi}}_I$ einen Unterraum gleicher Dimension im Funktionsraum der (M-N)-Löcherfunktionen. Ändern sich die Orbitale ψ_i, so ändert sich auch Ψ_v und damit auch die erwähnten Unterräume.

Nach der Variation von (73) nach Γ muß zur Ermittlung der optimalen N-Elektronenfunktion noch die zur Gl.(55) duale Abbildung

$$\tilde{\Psi}(1,2...N)=\sqrt{\binom{M}{N}}\int\Gamma^*(N+1,..M)\,\Psi_v(1,2,..N,N+1,..M)\,d\tau_{N+1}..d\tau_M \qquad (74a)$$

vorgenommen werden.Diese ergibt sich sofort, wenn man Gl.(60) von rechts nach links liest.

2. Die Optimale Löcherfunktion

Variiert man den Ansatz (74) nach der Löcherfunktion Γ^*,so ergibt sich:

$$\sum_{I,J}\bar{\Phi}_I\Big\{\langle\bar{\Phi}_I|-\sum_i h_i+\sum_{i<j}g_{ij}|\bar{\Phi}_J\rangle-\sum_{i=1}^{M}\big(\langle\psi_i\bar{\Phi}_I|g|\psi_i\bar{\Phi}_J\rangle-\langle\psi_i\bar{\Phi}_I|g|\bar{\Phi}_J\psi_i\rangle\big)\Big\}\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle \qquad (75)$$
$$-\mu\sum_I\langle\bar{\Phi}_I|\Gamma\rangle\bar{\bar{\Phi}}_I=0$$

Dies ist die Gleichung für ein optimales Γ .

Sie läßt sich verkürzt schreiben

$$\sum_I \bar{\Phi}_I \Big\{ \sum_J \langle \bar{\Phi}_I | F_\Gamma | \bar{\Phi}_J \rangle \langle \bar{\Phi}_J | \Gamma \rangle - \mu \langle \bar{\Phi}_I | \Gamma \rangle \Big\} = 0 \qquad (75a)$$

oder noch kürzer

$$\bar{\mathcal{P}}^+ F_\Gamma \bar{\mathcal{P}} \Gamma - \mu \Gamma = 0 \qquad (75b)$$

Die Bedeutung des Operators F_Γ ersieht man unmittelbar aus dem Vergleich von Gl.(75) und (75a).Dieser Operator besteht aus den Gliedern $-\sum_{N+1}^{M} h_i + \sum_{i<j}^{M} g_{ij}$

und einer Summe aus Coulomb-und Austauschoperatoren mit den Orbitalen: $F_\Gamma = -\sum_i h_i + \sum_{i<j} g_{ij} - \sum_{j=1}^{M} (J_j - K_j)$

Benötigt wird allerdings nicht der Operator F_Γ selbst, sonder der projizierte Operator $\bar{\mathcal{P}}^+ F_\Gamma \bar{\mathcal{P}}$, den man durch Vergleich v (75b) und (75) ermittelt

Durch skalare Multiplikation von Gl.(75a) mit $\bar{\Phi}_I$ von links zerfällt diese Gleichung in ein lineares Gleichungssystem in den Koeffizienten $\langle \bar{\Phi}_J | \Gamma \rangle$:

$$\boxed{\sum_J^K \langle \bar{\Phi}_I | F_\Gamma - \mu | \bar{\Phi}_J \rangle \langle \bar{\Phi}_J | \Gamma \rangle = 0 \quad (I = 1, .. K)} \qquad (76)$$

ein Säkularproblem mit den Eigenwerten μ_I. Wegen der Bezie - hung (60) müssen die beiden Gleichungssysteme (36b) und (76) äquivalent sein.Das ist auch tatsächlich der Fall.Zum Beweis multipliziert man Gl.(36a) mit $\sqrt{\binom{M}{N}}\, \Psi_v^*(1,2...N,N+1,...M)$ und integriere über die Koordinaten der Teilchen 1 bis N.Setzt ma die Definitionen (57),(60) und Gl.(73) ein, so ergibt sich

$$\sum_I \bar{\Phi}_I \Big\{ \sum_J \big(\langle \bar{\Phi}_I | F_\Gamma | \bar{\Phi}_J \rangle + \langle \Psi_v | \sum_{i=1}^{M} h_i + \sum_{i<j}^{M} g_{ij} | \Psi_v \rangle \delta_{IJ} \big) \langle \bar{\Phi}_J | \Gamma \rangle$$

$$- W \langle \bar{\Phi}_I | \Gamma \rangle \Big\} = 0$$

Setzt man nun noch

$$\mu = W - \langle \Psi_\nu | \sum_{i=1}^{M} h_i + \sum_{i<j} g_{ij} | \Psi_\nu \rangle \qquad (77)$$

so ist die Äquivalenz zwischen (36a) und (75a) und damit auch zwischen (36b) und (76) hergestellt.

Der Lagrange-Parameter μ ist also nicht gleich der Gesamtenergie, sondern (vgl.(73)) gleich der Energie der Löcher+Wechselwirkung von Löchern und Elektronen.Das war vom Ansatz her auch nicht anders zu erwarten.

Beide Systeme von Säkulargleichungen (36b) und (76) sind also völlig äquivalent. Vom Rechentechnischen her ist jedoch anzu - merken, daß für M > 2N die Diagonalelemente der Koeffizienten- matrix im System (36b) einfacher zu berechnen sind, während umgekehrt für M < 2N dem System (76) der Vorzug zu geben ist.

Gl.(75b) ist ein Eigenwertproblem für die Löcherfunktion

$$\bar{\mathcal{P}}^{+} F_\Gamma \bar{\mathcal{P}} \Gamma = \mu \Gamma \qquad (75c)$$

Der Operator $\bar{\mathcal{P}}^{+} F_\Gamma \bar{\mathcal{P}}$ (vg.Gl.(75) und (75b)) ist ein Hermitischer Operator mit reellen Eigenwerten μ . Wie beim Eigenwertprob - lem (36) sind die Lösungen zu verschiedenen Eigenwerten zueinander orthogonal.

Bevor nun Lösungen von Gl.(75c) diskutiert werden, soll zu - nächst die Variation der Basisorbitale ψ_i untersucht werden.

3. Variation der Atomorbitale

Es soll analog zu Gl.(42) vorgegangen werden. Die Variation von Gl.(73a) nach dem Atomorbital ψ_i ruft irgendwelche noch zu bestimmende Änderungen der $\bar{\Phi}_I$ hervor, die allgemein mit $\delta\bar{\Phi}_I$ bezeichnet werden sollen(vgl.S.26 für $\delta\Phi_I$).

Aus dem Variationsproblem (74) folgt dann, zunächst noch recht allgemein:

$$\langle\delta\psi_i|h|\psi_i\rangle+\sum_{j=1}^{M}\left(\langle\delta\psi_i\psi_j|g|\psi_i\psi_j\rangle-\langle\delta\psi_i\psi_j|g|\psi_j\psi_i\rangle\right)$$

$$-\left(\langle\delta\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma|g|\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma\rangle-\langle\delta\psi_i\cdot\bar{\mathcal{P}}\Gamma|g|\bar{\mathcal{P}}\Gamma\psi_i\rangle\right)-\sum_{j=1}^{M}\lambda_{ij}\langle\delta\psi_i|\psi_j\rangle$$

$$+\sum_{I,J}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\delta\bar{\Phi}_I|F_\Gamma|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle+\sum_{I,J}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\bar{\Phi}_J|F_\Gamma-\mu|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\delta\bar{\Phi}_I|\Gamma\rangle$$

$$=0$$

Setzt man nun $\overset{da,}{k}$onjugiert Komplexe von Gl.(76) in diese Beziehung ein, so verschwindet die letzte Summe. Es bleibt dann übrig:

$$\langle\delta\psi_i|h+\sum_{j=1}^{M}(J_j-K_j)|\psi_i\rangle-\left(\langle\delta\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma|g|\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma\rangle-\langle\delta\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma|g|\bar{\mathcal{P}}\Gamma\psi_i\rangle\right)$$

$$-\sum_{j=1}^{M}\lambda_{ij}\langle\delta\psi_i|\psi_j\rangle+\sum_{I,J}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\delta\bar{\Phi}_I|F_\Gamma|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle=0 \qquad (78)$$

In dieser Beziehung sind die Operatoren J_j und K_j die in Gl. (48a,b) definierten Coulomb-und Austauschoperatoren. Bevor die Gleichung (78) nun weiter ausgewertet wird, ist festzustellen, daß sie (abgesehen von der letzten Summe) von der Löcherfunktion Γ nur über deren Einteilchen-Dichtematrix abhängt. Diese ist analog zu Gl.(47) folgendermaßen definiert:

$$(M-N)\int\Gamma^*((N+1)',N+2,\ldots..M)\cdot\Gamma(N+1,N+2,\ldots M)$$

$$=\sum_{i,k}\psi_i^*\left((N+1)'\right)\alpha_{ik}\psi_k(N+1) \qquad (79)$$

Zwischen den soeben definierten Größen α_{ik} und den in Gl.(47) definierten β_{ik} besteht dabei nach Gl.(66)[1] die Beziehung

$$\alpha_{ik}+\beta_{ik}=\delta_{ik}\quad(i,k=1,2,\ldots..M) \qquad (79a)$$

---

[1] für $\Gamma'=\Gamma$, $\Psi'=\tilde{\Psi}$

Speziell folgt für die Diagonalelemente

$$\alpha_{ii} = 1 - \beta_{ii} \quad (i = 1,2.....M) \tag{79b}$$

d.h.die Fehlstellenbesetzung ergibt sich für jedes Spinorbital durch Abzug der Elektronenbesetzung von der maximalen Besetzung 1.

Setzt man Gl.(79) in Gl.(78) ein, so ergibt sich unter Benutzung der Definitionen (48c,d):

$$\langle\delta\psi_i|h+\sum_{j=1}^{M}(J_j-K_j)-\sum_{j,k}\alpha_{jk}(J_{jk}-K_{jk})|\psi_i\rangle-\langle\delta\psi_i|\sum_j\lambda_{ij}\psi_j\rangle \tag{80}$$

$$+\sum_{I,J}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\delta\bar{\Phi}_I|F_\Gamma|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle = 0$$

Die Abhängigkeit von der Zweiteilchen-Dichtematrix von Γ und damit auch von der ursprünglichen Funktion $\tilde{\Psi}$ steckt völlig im letzten Glied .Dieses soll jetzt approximiert werden.

Dazu gehen wir aus von Gl.(75a), die offenbar eine stationäre Lösung - für Variationen nach Γ - des Variationsproblems

$$\delta\left\{\sum_{I,J}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\bar{\Phi}_I|F_\Gamma-\mu|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle\right\} = 0 \tag{81}$$

für die Löcher liefert. Es soll jetzt angenommen werden, daß Gl.(81) auch betreffs der erlaubten Variationen nach den $\bar{\Phi}_I$ erfüllt ist (analog zu Gl.(33)).Dabei wird der bereits bei der Festlegung des fiktiven M-Elektronensystems mitvariierte Operator F_Γ konstant gehalten. Unter diesen Umständen ist:

$$\sum_{I,J}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\delta\bar{\Phi}_I|F_\Gamma-\mu|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle+\underbrace{\sum_{I,J}\langle\Gamma|\bar{\Phi}_I\rangle\langle\bar{\Phi}_I|F_\Gamma-\mu|\bar{\Phi}_J\rangle\langle\delta\bar{\Phi}_J|\Gamma\rangle}_{=0}$$

Die letzte Summe ist,wie bei der Ableitung von Gl.(78) gezeigt wurde, gleich Null.Es bleibt also übrig:

$$\sum_{I,J} \langle \Gamma | \bar{\Phi}_I \rangle \langle \delta \bar{\Phi}_I | F_\Gamma | \bar{\Phi}_J \rangle \langle \bar{\Phi}_J | \Gamma \rangle = \mu \sum_{I,J} \langle \Gamma | \bar{\bar{\Phi}}_I \rangle \langle \delta \bar{\Phi}_I | \bar{\Phi}_J \rangle \langle \bar{\Phi}_J | \Gamma \rangle$$

Setzt man in diese Beziehung Gl.(79) ein, so ergibt sich allgemein:

$$\sum_{I,J} \langle \Gamma | \bar{\Phi}_I \rangle \langle \delta \bar{\Phi}_I | F_\Gamma | \bar{\Phi}_J \rangle \langle \bar{\Phi}_J | \Gamma \rangle = \frac{\mu}{M-N} \sum_{j,k} \alpha_{jk} \langle \delta \psi_j | \psi_k \rangle \qquad (81a)$$

Diese Näherungsgleichung wird nun in Gl.(80) eingesetzt, unter Beachtung der Tatsache, daß nur ein einziges Orbital, nämlich ψ_i, variiert wurde. Aus der freien Variierbarkeit von ψ_i folgt dann:

$$\boxed{\left\{ h + \sum_{j=1}^{M} (J_j - K_j) - \sum_{j,k}^{M} \alpha_{jk} (J_{jk} - K_{jk}) \right\} \psi_i = \sum_{j=1}^{M} (\lambda_{ij} - \frac{\mu}{M-N} \alpha_{ij}) \psi_j} \qquad (82)$$

Diese Gleichung ist lediglich von der Einteilchen-Dichtematrix von Γ, den in Gl.(79) definierten α_{jk}, abhängig, die wiederum gemäß Gl.(79a) mit den Elementen β_{jk} der Einteilchen-Dichte - matrix von $\tilde{\Psi}$ zusammenhängt. Im Gegensatz zu Kap.II 4 ist die Matrix der λ_{il} hier hermitesch. Es folgt nämlich aus Gl.(82)

$$\lambda_{il} = \langle \psi_l | h | \psi_i \rangle + \sum_{j,k} \beta_{jk} \left(\langle \psi_l \psi_j | g | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_l \psi_j | g | \psi_k \psi_i \rangle \right) + \frac{\mu}{M-N} \alpha_{il}$$

Vertauscht man l und i, ferner k und j und geht zum konjugiert Komplexen über, so erhält man

$$\lambda^*_{li} = \lambda_{il} \qquad (i,l = 1, \ldots M)$$

also gerade die behauptete Hermitezität.

Bislang war noch eine unitäre Transformation der Basisorbitale frei. Legt man diese so fest, daß die durch Gl.(79) definierte unitäre Matrix (α_{ik}) diagonal ist, so erhält man (vg.79a) und (A.2.7))

$$\left\{ h + \sum_{j=1}^{M} \nu_j (J_j - K_j) \right\} \psi_i = \sum_j \lambda'_{ij} \psi_j - \frac{\mu}{M-N} (1 - \nu_i) \psi_i \qquad (83)$$

(λ'_{ij} Lagrange-Parameter in der neuen Basis)

Die Gleichungen (83) sind mit den auf anderem Wege gewonnenen Gl.(A.2.7) zu vergleichen. Es zeigt sich, daß in beiden Fällen die Einelektronen-Operatoren identisch sind und lediglich die Parameter auf der rechten Seite anders definiert sind.Das bedeutet,daß beide Gleichungssysteme dieselben Lösungen besitzen, nämlich genäherte natürliche Orbitale.

Man kann jedoch Gl.(82) in ein Eigenwertproblem verwandeln, wenn man die unitäre Transformation so festlegt, daß die Matrix der Parameter $\lambda_{ij} - \frac{\mu}{M-N} \cdot \alpha_{ij}$ auf Diagonalgestalt gebracht wird. Das ist daher möglich, weil sich die quadratischen Formen $\sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle$ aus dem Variationsansatz (74) und $\sum_{i,j} \psi_i^* \alpha_{ij} \psi_j$ aus Gl.(79) nach denselben Gesetzen transformieren.Die Diagonalelemente,die man nach Ausführung dieser Transformation erhält, also die Eigenwerte der Matrix $(\lambda_{ij} - \frac{\mu}{M-N} \cdot \alpha_{ij})$ sollen mit ε_i bezeichnet werden.In der skizzierten Orbitalbasis ergibt sich ein System von M Einelektronen-Schrödinger-Gleichungen mit den Orbitalenergien ε_i als Eigenwerten:

$$\left\{ h + \sum_{j=1} (J_j - K_j) - \sum_{j,k} \alpha_{jk} (J_{jk} - K_{jk}) \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (i = 1,2,..M) \tag{84}$$

Die Gleichungen (84) definieren genau dann natürliche Orbitale, wenn mit derselben unitären Transformation sowohl die Matrix der Lagrange-Parameter als auch die Einteilchen-Dichtematrix (α_{ij}) auf Diagonalgestalt gebracht werden kann.Das ist dann genähert möglich,wenn Gl.(A.2.4) erfüllt ist,d.h.eine lineare Beziehung zwischen den λ_{ik} und den α_{ik} besteht. In einem solchen Fall gilt

$$\left\{ h + \sum_{j=1}^{M} (1 - \alpha_{jj}) (J_j - K_j) \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \qquad (i = 1,2,..M) \tag{85}$$

Diese Gleichungen gehen in die kanonischen Hartree-Fock-Glei - chungen

$$\left\{ h + \sum_{j=1}^{N} (J_j - K_j) \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \qquad (i = 1,2.....M) \quad (86)$$

über, wenn Γ eine einzige Slaterdeterminante ist (sie möge etwa die Orbitale ψ_{N+1}..... ψ_M enthalten, was durch eine geeignete Numerierung der Orbitale sicher zu erreichen ist).Dann ist nämlich $\alpha_{ii} = 1$ für $i = N + 1,.....M$, sonst Null.Man beachte,daß Gl.(86) auch für die virtuellen Orbitale ψ_{N+1}.....ψ_M erfüllt ist,Während Gl.(A.2.9)für diese Orbitale keine Aussage liefert.

Die CIVO-Gleichungen (83),(84),(85) haben die Form effektiver Einelektronen-Gleichungen,wie sie bereits in Gl.(16) allgemein auftraten.

Es sei noch erwähnt, daß eine Näherung bei der Optimisierung der Orbitale,den Energieerwartungswert $\langle \mathcal{H} \rangle$ nur verschlechtern kann.$\langle \mathcal{H} \rangle$ selbst wird nachwievor durch ein Säkularproblem be - stimmt.Man bekommt also mit den genäherten Orbitalgleichungen sicher eine obere Schranke der Energie.

Das gilt natürlich auch für den Spezialfall (86) von Gl.(85), bei dem also eine Konfigurationswechselwirkung zwischen be - setzten und unbesetzten Orbitalen durchgeführt wird.Dieser Ansatz wurde für leichte Atome zuerst von Boys verwendet(vgl.[B6-9]). Der Funktionsraum,in dem die Orbitale definiert sind,ist dabei, wie Ergänzung 2 zeigt,mit dem durch Gl.(53) definierten identisch. Boys erkannte aber bereits,wie ungeeignet die Benutzung virtueller Orbitale für die Konfigurationswechselwirkung ist.Das liegt daran,daß diese Orbitale erst in solchen Bereichen des Ortsraumes größere Werte annehmen,wo die besetzten Orbitale bereits sehr klein sind.Aus diesen Gründen ist dem allgemeineren Ansatz

(85) oder gar (84) der Vorzug zu geben, zumal sie ja die Hartree-Fock-Gleichungen (86) als Spezialfall enthalten und über die Matrix (α_{ij}) bereits dem Säkularproblem aus Gl.(36b)angepaßt sind. Da die CIVO-Gleichungen mit Hilfe der zusätzlichen Näherung(81a) abgeleitet wurden,sind die durch sie definierten Orbitale energetisch weniger optimal als die "exakten Multi-Konfigurations-SCF-Gleichungen" (48).Sie sind jedoch allgemeiner als die mit Hilfe des Ansatzes (53) abgeleiteten Orbitalgleichungen.In der Ergänzung 2 wird nämlich gezeigt, daß mit Hilfe des Ansatzes

$$\alpha_{ij,k\ell} = \alpha_{ik}\cdot\alpha_{j\ell} - \alpha_{i\ell}\cdot\alpha_{jk} \qquad (88)$$

für die Elemente $\alpha_{ij,k\ell}$ der Zweiteilchen-Dichtematrix von Γ die Gleichungen (82) und (A.2.6)äquivalent sind.Die Gleichungen (88) verlangen jedoch mehr als die Gleichungen (81a).Denn schreibt man letztere in die Sprache der Orbitale um, so erhält man

$$\sum_i \langle \delta\psi_i | \sum_{j,k,\ell} (\alpha_{ij,k\ell} - \alpha_{ik}\cdot\alpha_{j\ell})(J_{j\ell} - K_{j\ell})\psi_k - \sum_k \alpha_{ik}(\epsilon_k + \frac{\mu}{M-N})\psi_k \rangle = 0 \qquad (88a)$$

Durch die Anpassung der Orbitale an das System (36b)entspricht jedem Zustand ein spezifischer Satz von Basisorbitalen $\{\psi_i\}$. Dabei ist natürlich nicht garantiert, daß die Näherungsfunktionen für verschiedene Zustände zueinander orthogonal sind(vgl. für die Hartree-Fock-Methode [S2]).Eine solche Orthogonalität ist für die exakten Wellenfunktionen zu fordern und ergab sich für die völlig freie Variation der Konfigurationen in Kap.II 3 auch aus der Rechnung.Das skizzierte Orthogonalitätsproblem macht man sich am zweckmäßigsten für den einfachsten Fall, nämlich den einer zusätzlichen Basisfunktion (M=N+1),klar.

4. Der Fall eines zusätzlichen Atomorbitals (M=N+1)

a) Brillouin-Theorem

Im Falle M = N+1 ist Γ eine Ein-Loch-Funktion. Ihre Zweiteilchendichtematrix ist daher trivialerweise $\equiv 0$. Das bedeutet, daß das Glied $\langle \Gamma | \sum_{i<j} g_{ij} | \Gamma \rangle$ in Gl.(73a) gar nicht auftritt. Gl.(75a) nimmt dann die folgende, sehr einfache Gestalt an:

$$\sum_i \psi_i \sum_j \langle \psi_i | -h - \sum_{k=1}^{M} (J_k - K_k) | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \Gamma \rangle - \mu \sum_i \psi_i \langle \psi_i | \Gamma \rangle = 0 \qquad (90)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß bei Zugrundelegung von Gl.(84) für die Orbitale die Lösungen von Gl.(90) lauten:

$$\Gamma = \psi_\ell \quad (\ell = 1,2.....M) \qquad (91)$$

Setzt man nämlich für ein bestimmtes ℓ Gl.(91) als Ansatz in Gl(84) ein, so ergibt sich, da ja in diesem Fall $\alpha_{jk} = \delta_{jk} \cdot \delta_{j\ell}$ (nur $\alpha_{\ell\ell} = 1$, alle anderen $\alpha_{jk} = 0$), für $j = \ell$

$$\left[h + \sum_{k=1}^{N+1} (J_k - K_k) \right] \psi_\ell = \left[h + \sum_{k=1}^{N+1} (J_k - K_k) - (J_\ell - K_\ell) \right] \psi_\ell = \varepsilon_\ell \psi_\ell$$

und daher

$$\langle \psi_i | -h - \sum_{k=1}^{M} (J_k - K_k) | \psi_\ell \rangle = -\varepsilon_\ell \langle \psi_i | \psi_\ell \rangle = -\varepsilon_\ell \delta_{i\ell}$$

Da weiterhin $\langle \psi_j | \Gamma \rangle = \delta_{j\ell}$, kann Gl.(90) vereinfacht werden:

$$\sum_i \psi_i \{ -\varepsilon_\ell \delta_{i\ell} - \mu \delta_{i\ell} \} = \psi_\ell (-\varepsilon_\ell - \mu) = 0$$

Der Eigenwert lautet also

$$\mu = -\varepsilon_\ell \qquad (92)$$

Es ist zu beachten, daß für die Ableitung der Lösungen (91) von (90) wichtig ist, von Gl.(84) auszugehen,* den ψ_ℓ aufgespannten Funktionsraum.

Nun gibt es (vgl.Gl.(59)) genau $\binom{M}{1} = M$ linear unabhängige Lösungen Γ des Systems (90). Genauso viele Lösungen sind aber in Gl.(91) angegeben. Diese Lösungen beschreiben die Situation, daß das Loch mit dem fiktiven Elektron zusammenfällt, so daß N Elektronen in N Hartree-Fock-Orbitalen übrig bleiben. Das wiederum besagt, daß der Fall M = N+1 nichts Neues über das hinaus leistet, was man bereits mit N Orbitalen hätte

*also bereits von einer speziellen Basis in dem von

erreichen können und zwar sowohl betreffs der Wellenfunktion wie auch der Gesamtenergie.
Als Folge dieses Sachverhalts erhält man, daß das Matrixelement $\langle\Phi_I|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle$ zwischen der Grundkonfiguration Φ_I und einer beliebigen einfach angeregten Konfiguration gleich Null ist. Diese Tatsache ist als Brillouinsches Theorem in die Literatur eingegangen (Brillouin [B10], Møller u. Plesset [M6]).

Aus der Tatsache, daß sich fiktives Elektron und Fehlstelle gegenseitig aufheben, folgt aber nicht nur, daß ein bestimmtes Orbital aus dem Hartree-Fock-Ansatz herausfällt, sondern auch gemäß Gl.(84) ein gewisser Polarisationseffekt auf die anderen Elektronen. Ändert man Γ, so werden grundsätzlich alle Orbitale in ihrer räumlichen Struktur und Energie betroffen. Das bedeutet, daß die den einzelnen Γ gemäß Gl.(74a) zugeordneten Näherungslösungen $\tilde{\Psi}$, in diesem Fall einzelne Slaterdeterminanten, i.a. nicht zueinander orthogonal sind (wie am Schluß des letzten Abschnitts bereits erwähnt). Die Forderung der Orthogonalität zu energetisch tiefer liegenden Zuständen gleicher Symmetrie ist aber schon vom Variationsprinzip her zu fordern (nur dann sind die Energien der genäherten angeregten Zustände obere Schranken für die wahren) und daher für die Berechnung etwa von Anregungsenergien wesentlich. Diese Forderung macht die Formulierung und erst recht die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen für angeregte Zustände sehr kompliziert. Dieses Problem überträgt sich auch auf die vorliegenden Gleichungen (36) und (75c). Bei beiden Eigenwertproblemen ist die Orthogonalität verschiedener Lösungen nur für den gleichen Operator $\mathcal{H}_{\mathcal{P}} = \mathcal{P}^+\mathcal{H}\mathcal{P}$ bzw. $\bar{\mathcal{P}}^+ F_\Gamma \bar{\mathcal{P}}$ bewiesen worden, also bei gleichem $\mathcal{P}$ bzw. $\bar{\mathcal{P}}$. Das aber ist bei der An -

passung der Basis an ein spezielles W bzw.μ nicht mehr gewährleistet.Betreffs Gl.(84) kommt noch speziell hinzu, daß die Diagonalisierung der Matrix $(\lambda_{ij} - \frac{\mu}{M-N}\cdot\alpha_{ij})$ von der Matrix (α_{ij}) und damit von Γ abhängt, so daß also selbst bei einem gemeinsamen Raum für verschiedene Zustände verschiedene Orbitalbasen ausgezeichnet sind.

b) Anregungsenergien,Ionisierungsspannungen,Elektronenaffinitäten.

Obwohl, wie soeben geschildert,der Fall M = N+1 über das Hartree-Fock-Modell nicht hinausgeht, ist er für manche physikalische Abschätzungen recht nützlich. Um solche angeben zu können, sei zunächst einmal festgestellt, daß auch die triviale Lösung $\Gamma \equiv 0$ von Gl.(75c) mit Gl.(85) verträglich ist(sämtliche $\alpha_{ij}=0$, entsprechend dem Fall M=N).Sieht man sich nämlich die Ableitung der Gl.(85) an,so wird man auf den Variationsansatz (74) geführt, der für K=1, $\bar{\Phi}_1 \equiv \Gamma \equiv 0$ in den Ansatz für die Hartree-Fock-Gleichungen eines M-Elektronensystems übergeht.Die Gleichungen (56,57,58,60 und 64) sind dann natürlich sinnlos, während der Ansatz (74) für $\Gamma \equiv 0$ trivialerweise erfüllt ist.
Es sei jetzt unterstellt, daß sich für die verschiedenen Γ , d.h. also für $\Gamma = \psi_\ell$ (ℓ =1,2.....N+1) und die triviale Lösung $\Gamma \equiv 0$ eine gemeinsame optimale Kompromißbasis angeben läßt (wie das geschieht, s.Kap.IV 2).Dann ist μ nach Gl.(77) die Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie eines (N+1)-Elektronensystems und der Energie W eines N-Elektronensystems. μ ist also eine Abschätzung für die Ionisierungsspannung (I.P.) bei einer Ionisierung aus dem Orbital, das mit der Löcherfunktion $\Gamma = \psi_\ell$ zusammenfällt.
Das ist die Aussage des Koopman'schen Theorems (Koopman[K3]),

welches meist in der Form

$$-\varepsilon_n = \langle \mathcal{H} \rangle_{ion} - \langle \mathcal{H} \rangle = \text{I.P.}, \tag{93}$$

d.h.für eine Ionisierung aus dem höchsten besetzten Orbital, formuliert wird.In der obigen Betrachtungsweise lautet dieses Theorem allgemeiner

$$\mu = \langle \mathcal{H} \rangle_{ion} - \langle \mathcal{H} \rangle = \text{I.P.} \tag{93a}$$

Entsprechend ist $-\mu$ die Elektronenaffinität, in das bisher leere Orbital $\Gamma = \psi_\ell$ zu gelangen.Im Modell dieses Kapitels kann man $-\mu$ als die Energie definieren, die nötig ist, um ein Loch aus Γ zu entfernen, so daß ein Elektron in ψ_ℓ übrig bleibt. Die dabei vorausgesetzte Gleichheit von Ionisierungsspannung und Elektronenaffinität kann als experimenteller Test für die Güte einer bestimmten Kompromißbasis dienen.

Kombiniert man die Ionisierungsspannung für ein Elektron aus ψ_k mit der Elektronenaffinität, in ein Orbital ψ_ℓ zu gelangen, so bekommt man eine Abschätzung für eine Anregungsenergie $\Delta W_{k \to \ell}$ als Differenz der beiden μ-Werte.Mit Hilfe der zugehörigen Orbitalenergien erhält man

$$\Delta W_{k \to \ell} = \varepsilon_\ell - \varepsilon_k$$

Bislang war die Frage der Kompromißbasis offengeblieben.Für den obigen Übergang $k \to \ell$ ist es zweckmäßig, den Operator $\sum_j \alpha_{jj}(J_j - K_j)$ in Gl.(85) durch einen Kompromißoperator

$$\tfrac{1}{2}\left\{(J_k - K_k) + (J_\ell - K_\ell)\right\}$$

zu ersetzen. Nur in diesem Fall läßt sich $\Delta W_{k \to \ell}$ als Differenz von Orbitalenergien der Hartree-Fock-Gleichungen schreiben.Deren übliche Definitionen gehen nämlich davon aus,daß für ε_k^{HF} ψ_ℓ ein virtuelles Orbital ist, für ε_ℓ^{HF} dagegen ψ_k.Daher tritt ψ_ℓ bzw. ψ_k auch nicht in den Summen über die Zweielektronenintegrale auf.Das bedeutet,daß sich i.a. ε_k und ε_k^{HF} sowie ε_ℓ und

ε_ℓ^{HF} unterscheiden. Nur im Falle der obigen Kompromißbasis sind dagegen die Differenzen gleich:

$$\Delta W_{k\to\ell} = \varepsilon_\ell - \varepsilon_k = \varepsilon_\ell^{HF} - \varepsilon_k^{HF}$$

Von dieser Möglichkeit,bei der Berechnung von Anregungsenergien eine geeignete Kompromißbasis zu definieren,um eine möglichst hohe energetische Genauigkeit des oberen und unteren Zustands mit der Orthogonalität beider Zustände zu verknüpfen,wird im nächsten Kapitel noch öfter Gebrauch gemacht.

5. Der allgemeine Fall ($M > N + 1$)

Der Unterschied zu dem im letzten Abschnitt diskutierten Fall liegt im Wesentlichen darin, daß die Zweiteilchen-Dichtematrix ($\alpha_{ij,k\ell}$) von Γ nicht mehr verschwindet.Es muß also mit dem vollen Ausdruck (73) für die Gesamtenergie W gearbeitet werden. Diese Tatsache ist dafür verantwortlich, daß i.a. ein optimal gewähltes Γ keine einzelne Slaterdeterminante sein kann.

Um das zu prüfen, soll angenommen werden, $\Gamma = \bar{\Phi}_R$ sei eine Lösung des Systems(75).Dann müßte $\langle\Gamma|\bar{\Phi}_R\rangle=1, \langle\Gamma|\bar{\Phi}_J\rangle=0 \quad (J\neq R)$ sein. Setzt man diese Beziehungen in Gl.(75) ein, so erhält man

$$\langle\bar{\Phi}_R|-\sum_i h_i + \sum_{i<j} g_{ij}|\bar{\Phi}_R\rangle - \sum_{i=1}^{M}\left[\langle\psi_i\bar{\Phi}_R|g|\psi_i\bar{\Phi}_R\rangle - \langle\psi_i\bar{\Phi}_R|g|\hat{\psi}_i\bar{\Phi}_R\rangle\right] - \mu = 0 \quad (94)$$

$$\langle\bar{\Phi}_I|-\sum_i h_i + \sum_{i<j} g_{ij}|\bar{\Phi}_R\rangle - \sum_{i=1}^{M}\left[\langle\psi_i\bar{\Phi}_I|g|\psi_i\bar{\Phi}_R\rangle - \langle\psi_i\bar{\Phi}_I|g|\bar{\Phi}_R\psi_i\rangle\right] = 0 \quad (I\neq R) \qquad (94a)$$

Die erste Gleichung definiert μ .Aus der zweiten ergibt sich,falls sich $\bar{\Phi}_I$ und $\bar{\Phi}_R$ nur in einem Orbital unterscheiden,mit Hilfe der Gleichungen (65b) und (70)

$$\langle\bar{\Phi}_I|\mathcal{H}|\bar{\Phi}_R\rangle = 0$$

Diese Gleichung ist nach dem Brillouin-Theorem für eine Hartree-Fock-Determinante $\overline{\Phi}_R$ erfüllt.

Unter den Determinanten $\overline{\Phi}_I$ aus Gl.(94a) kommt aber wegen der Annahme M>N+1 auch mindestens eine vor, die sich von $\overline{\Phi}_R$ in genau zwei Orbitalen unterscheidet. Alle Matrixelemente von Einelektronenoperatoren (von h und den Coulomb-und Austauschoperatoren J und K) verschwinden in einem solchen Fall, so daß lediglich der Ausdruck

$$\langle \overline{\Phi}_I | \sum_{i<j} g_{ij} | \overline{\Phi}_R \rangle = 0$$

übrig bleibt. Die Behauptung, daß $\Gamma = \overline{\Phi}_R$ eine optimale Lösung von Gl.(75) ist, konzentriert sich also darauf, zu zeigen, unter welchen Umständen dieser Ausdruck verschwindet.
Angenommen, $\overline{\Phi}_I$ entstehe aus $\overline{\Phi}_R$ durch Ersetzen der Orbitale ψ_{k_1}, ψ_{k_2} durch ψ_{i_1}, ψ_{i_2}. Dann ist* gleich

$$\int \psi_{i_1}^*(1)\,\psi_{i_2}^*(2)\,g_{12}\left(\psi_{k_1}(1)\,\psi_{k_2}(2) - \psi_{k_2}(1)\,\psi_{k_1}(2)\right) \qquad (*)$$

Dieses Integral verschwindet offenbar dann, wenn $\psi_{i_1} \equiv \psi_{i_2}$ oder $\psi_{k_1} \equiv \psi_{k_2}$ ist. Beide Fälle sind aber ausgeschlossen, da die Basisorbitale voneinander verschieden, ja sogar zueinander orthogonal vorausgesetzt wurden. Das Integral kann weiterhin aus Symmetriegründen verschwinden. Dazu ist allerdings zu überlegen, wie weit die Lösungen der Gleichungen (82),(84), oder(85) Symmetrieeigenschaften besitzen.

Ganz allgemein ist lediglich bekannt, daß die ψ_i quadratisch integrierbare Funktionen von 3 Orts-und 1 Spinvariablen sind. In Kugelkoordinaten lassen sie sich dann sicher nach Kugelfunktionen entwickeln, also

$$\psi_i(R,\vartheta,\varphi,s) = \sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\left(U_{i\ell m}^{+}(R)\cdot\alpha + U_{i\ell m}^{-}(R)\cdot\beta\right)Y_\ell^m(\vartheta,\varphi) \qquad (95)$$

* das fraglidie Matrixelement

Mit diesem allgemeinen Ansatz sind bislang mit Ausnahme des Grundzustands vom Helium(vgl.C.Bunge[B11]) nicht einmal die Hartree-Fock-Gleichungen für die einfachsten Mehrelektronensysteme gelöst worden.

Es soll daher auch nicht versucht werden, eine Lösung für die allgemeineren Gleichungen (82),(84) oder (85) anzugeben.Statt dessen soll, wie bei der Hartree-Fock-Methode üblich, für jedes Orbital eine Beschränkung auf nur ein einziges Glied in der Entwicklung (95) vorgenommen worden.Es wird also der Ansatz (vgl.dazu [S12],[N1-3],[F1,2],[H3],[N6,7])

$$\psi_i(R,\vartheta,\varphi,s) = U_{i\ell m}(R)\,P_\ell^m(\cos\vartheta)\,e^{im\varphi}\begin{cases}\alpha\\ \beta\end{cases} \qquad (95a)$$

gemacht.Dann ist die Frage zu erörtern, wie groß die Zahl M der Basisorbitale zweckmäßigerweise zu wählen ist, damit der Ansatz (95a) zu einer Lösung der Orbitalgleichungen (82),(84) oder (85) führt.Diese Aufgabe ist nicht in wenigen Zeilen zu lösen und würde daher den Zusammenhang dieses Abschnitts sprengen.Sie soll daher im nächsten Abschnitt behandelt werden.Es kann aber festgestellt werden, daß unter gewissen Bedingungen Gl.(95) ein vernünftiger Ansatz für die Basisorbitale ψ_i ist. Nun können aber in dem Zweielektronenintegral (*) wegen der vorausgesetzten Orthogonalität der ψ_i beliebige Vielfache von Einelektronenoperatoren zu g addiert werden, z.B.auch h_1+h_2,ohne daß sich der Wert des Integrals ändert(vgl.z.B. Sinanoğlu,[S4]).Man kann also für Gl.(*) auch schreiben

$$\langle\, |\psi_{i_1}\psi_{i_2}|\,\Big|\,\mathcal{H}_{12}\,\Big|\,|\psi_{k_1}\psi_{k_2}|\,\rangle = 0 \qquad (96)$$

$\mathcal{H}_{12}$ ist dabei der Hamiltonoperator aus Gl.(13) für ein Zweielektronenproblem und $|\psi_{i_1}\psi_{i_2}|$ und $|\psi_{k_1}\psi_{k_2}|$ Slaterdeterminanten für 2 Elektronen.Ob dieses Integral = 0 ist, läßt sich dann mit

den Überlegungen, die zu Gl.(30b) führten, entscheiden.
Wenn aber Gl.(96) erfüllt ist, so verschwindet auch das ursprüngliche Matrixelement. Läßt sich dieser Schluß für die Matrixelemente von $\bar{\Phi}_R$ mit <u>allen</u> zweifach angeregten Konfigurationen ziehen, so gilt auch, daß $\Gamma = \bar{\Phi}_R$ eine optimale Lösung von Gl.(75) ist.

IV. BESCHRÄNKTE VARIATION DER BASISORBITALE

1. Symmetrieadaptierte Basisorbitale

Die allgemeine Form eines Atomorbitals ist bereits in Gl. (95) angegeben worden. Diesen Ansatz kann man als Linearkombinaten von Orbitalen der in Gl. (95a) angegebenen Art auffassen, allerdings i.a. als eine unendliche Reihe.

Die erste Näherung, die für praktische Zwecke gemacht werden soll, besteht darin, die Reihe (95) nach endlich vielen Gliedern abzubrechen. Dann benötigt man lediglich einen endlichen Satz von Funktionen (95a). Der Übergang von Gl. (95) zu (95a) bedeutet also eine Erhöhung der Dimension K des Konfigurationsraumes. Dadurch sind sogar zusätzliche Freiheiten für die CI-Koeffizienten geschaffen worden, wie man leicht zeigen kann. Entwickelt man etwa in einer einzelnen Slaterdeterminante $|\psi_1\psi_2 \ldots \psi_N|$ jedes ψ_i nach einem gemeinsamen Satz von Basisorbitalen $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_M$, d.h.

$$\psi_i = \sum_\alpha C_{i,\alpha}\,\xi_\alpha \tag{97}$$

so ist

$$|\psi_1\psi_2 \ldots \psi_N| = \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_N} C_{1,\alpha_1} C_{2,\alpha_2} \ldots C_{N,\alpha_N} |\xi_{\alpha_1}\xi_{\alpha_2} \ldots \xi_{\alpha_N}|$$

Aus allgemeinen Determinanten-Sätzen ergibt sich hieraus

$$|\psi_1\psi_2 \ldots \psi_N| = \sum_{\alpha_1 < \alpha_2 \ldots < \alpha_N} |C_{i,\alpha_j}| \cdot |\xi_{\alpha_1}\xi_{\alpha_2} \ldots \xi_{\alpha_N}| \tag{98}$$

Diese Gleichung ist eine Reihe von der Art, wie sie in Gl. (22) für die Konfigurationswechselwirkung diskutiert wurde und zwar der Spezialfall, daß die CI-Koeffizienten $|C_{i,\alpha_j}|$ die Form von Determinanten aus Koeffizienten der Entwicklung (97) besitzen.

Ein Ansatz der Form (95a) bedeutet aber bekanntlich , daß die ψ_i Eigenfunktionen zu $\hat{\ell}^2$ und $\hat{\ell}_z$ sind. Die Faktorisierung in eine Orts- und eine Spinfunktion bedeutet weiterhin, daß die ψ_i auch Eigenfunktionen zu $\hat{s}^2$ und $\hat{s}_z$ sind. Wenn also die ψ_i gleichzeitig Lösungen von (82), (84) oder (85) sein sollen, müssen die in diesen Gleichungen auftretenden Operatoren mit den obigen vertauschbar sein. Diese Frage ist für die Hartree-Fock-Methode für abgeschlossene Schalen von Roothaan [R 2] und als Näherung für nicht abgeschlossene Schalen von Nesbet [N 2] diskutiert worden.

Geht man von Gl. (84) aus, so zeigt ein Vergleich mit den Definitionen (79a) und (47), daß die beiden Operatoren $\sum_{j,k} \beta_{jk} J_{jk}$ und $\sum \beta_{jk} K_{jk}$ aus der Einteilchen-Dichtematrix der genäherten Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ gewonnen werden können. Diese Dichtematrix ist aber sicher dann totalsymmetrisch, wenn es bereits die Funktion $\tilde{\Psi}$ selbst ist, d.h. also, wenn $\tilde{\Psi}$ den Gesamtspin $S = 0$ und den Gesamtdrehimpuls $L = 0$ besitzt.

Um festzustellen, wann dies erfüllt ist, werden die Formeln

$$\hat{\ell}^2 = \hat{\ell}_x^2 + \hat{\ell}_y^2 + \hat{\ell}_z^2 = (\hat{\ell}_x + i\hat{\ell}_y)(\hat{\ell}_x - i\hat{\ell}_y) + i(\hat{\ell}_x\hat{\ell}_y - \hat{\ell}_y\hat{\ell}_x) + \hat{\ell}_z^2$$
$$= \hat{\ell}_+\hat{\ell}_- - \hat{\ell}_z + \hat{\ell}_z^2 \qquad (99)$$

für das Quadrat des Drehimpulses benutzt.

In dieser Darstellung treten "Verschiebungsoperatoren" $\hat{\ell}_\pm$ auf. Deren Wirkung auf ψ_i ist definiert durch

$$\hat{\ell}_\pm \psi_i = \hat{\ell}_\pm \left(U_{i\ell m}(R)\, P_\ell^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} \right)$$
$$= U_{i\ell m}(R)\, P_\ell^{m\pm1}(\cos\vartheta)\, e^{i(m\pm1)\varphi} \cdot \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m\pm1)} \qquad (100)$$

Damit diese Operationen nicht aus dem Satz der Ψ_i herausführen, ist es notwendig, zu fordern

a) daß die Radialfunktionen $U_{i\ell m}(R)$ von m unabhängig sind (Vgl. hierzu S. 8)
b) daß für ein beliebiges Basisorbital $\psi_i = U_{i\ell}(R)P_\ell^m(\cos\vartheta)e^{im\varphi}$ auch sämtliche Funktionen
$U_{i\ell}(R)P_\ell^{m'}(\cos\vartheta)e^{im'\varphi}\ (-\ell \leq m' \leq \ell)$
unter den ψ_i vorkommen (i = 1, ...M)

Aus der Forderung b) folgt dann, daß die in Gl. (154) definierte Slaterdeterminante Ψ_v aus allen Atomorbitalen totalsymmetrisch ist, da sie

a) Eigenfunktion zu $\hat{L}_Z$ mit dem Eigenwert $M_L = 0$ ist
b) Eigenfunktion zu $\hat{L}_+$ und $\hat{L}_-$ mit dem Eigenwert 0 ist ($\hat{L}_\pm\Psi_v = 0$).

Dieselben Überlegungen gelten auch betreffs des Spins: Ist ψ_i Eigenfunktion zu $\hat{s}_Z$ mit dem Eigenwert $+\frac{1}{2}$, so erzeugt $\hat{s}_- = \hat{s}_X - i\hat{s}_Y$ eine Eigenfunktion zu $\hat{s}_Z$ mit dem Eigenwert $-\frac{1}{2}$ und umgekehrt mit $\hat{s}_+ = \hat{s}_X + i\hat{s}_Y$.

Damit also die Operationen nicht aus dem Satz der ψ_i herausführen, müssen die $U_{i\ell}(R)$ vom Spin unabhängig sein.

Aus diesen Überlegungen folgt also, daß die Vorgabe der Drehimpulsquantenzahl und des Radialanteils $U_{i\ell}(R)$ insgesamt $2\cdot(2\ell + 1)$ Basisorbitale ψ_i definiert. Die vereinigte Slaterdeterminante Ψ_v ist dann eine ^1S-Funktion (L = 0, S = 0).

Deren Einteilchen-Dichtematrix

$$\sum_{i=1}^{M} \psi_i^*(1') \cdot \psi_i(1)$$

ist totalsymmetrisch, also auch daraus folgend die Summe $\sum_j (J_j - K_j)$ der Coulomb- und Austauschoperatoren.

Daraus ergibt sich, daß $\sum_j (J_j - K_j)$ mit den Operatoren $\hat{\ell}^2$, $\hat{\ell}_z$, $\hat{s}^2$, $\hat{s}_z$ vertauschbar ist. Die Frage, ob es auch die Operatoren $\sum_{j,k} \beta_{jk} K_{jk}$ und $\sum_{j,k} \beta_{jk} K_{jk}$ sind, hängt also in erster Linie von den β_{jk} ab.[1)]

Wendet man auf die quadratische Form

$$\sum_{i,k} \psi_i^* \beta_{ik} \psi_k \qquad (1o1)$$

den Operator $\hat{\ell}_z$ an, so erhält man

$$\sum_{i,k} \psi_i^* (m_k - m_i) \beta_{ik} \psi_k$$

Mit m_i und m_k sind dabei die m-Werte aus dem Ansatz (95a) bezeichnet worden.

Damit diese quadratische Form verschwindet (nichts anderes bedeutet ja die Vertauschbarkeit mit $\hat{\ell}_z$), muß gelten

$$(m_k - m_i) \cdot \beta_{ik} = 0 \qquad (i,k = 1, .. M)$$

d.h. für $m_k \neq m_i$ $\quad \beta_{ik} = 0$

Es treten also nur solche Glieder in der quadratischen Form (1o1) auf, bei denen ψ_i und ψ_k die gleichen m-Werte besitzen. Dasselbe gilt auch für $M_L \neq 0$, da nach den Bemerkungen auf S. 8 die N-Teilchendichte und damit jede aus ihr gewonnene Dichtematrix mit $\hat{L}_z$ vertauscht. Aus der Vertauschbarkeit

---

1) In den Gleichungen (84) und (85) treten nicht die β_{ik} explizit, sondern die mit ihnen durch Gl. (79a) verknüpften Matrixelemente α_{ik} der Einteilchen-Dichtematrix von Γ auf. Γ und $\tilde{\Psi}$ aber sind gleichzeitig Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{L}}^2$, $\hat{\mathcal{L}}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$. Es gilt nämlich für das obige Ψ_v nach Gl. (55):

$$\hat{\mathcal{L}}^2 \tilde{\Psi} = L(L+1)\tilde{\Psi} \wedge \hat{\mathcal{L}}^2 \Gamma = L(L+1)\Gamma \qquad \hat{\mathcal{L}}_z \tilde{\Psi} = M_L \tilde{\Psi} \wedge \hat{\mathcal{L}}_z \Gamma = -M_L \Gamma$$

$$\hat{S}^2 \tilde{\Psi} = S(S+1)\tilde{\Psi} \wedge \hat{S}^2 \Gamma = S(S+1)\Gamma \qquad \hat{S}_z \tilde{\Psi} = M_S \tilde{\Psi} \wedge \hat{S}_z \Gamma = -M_S \Gamma$$

mit $\hat{l}^2$ folgt - durch ähnliche Schlüsse -:

a) $\beta_{ik} = 0$, falls $l_i \neq l_k$

b) β_{ik} nicht von m_i und m_k abhängig

Aus der Vertauschbarkeit mit $\hat{S}^2$ folgt:

c) β_{ik} nicht von m_{si} und m_{sk} abhängig.

Diese Tatsachen bedeuten, daß die quadratische Form (1o1) nur dann mit $\hat{l}^2$, $\hat{l}_z$, $\hat{s}^2$, $\hat{s}_z$ vertauschbar ist, wenn die Matrix der β_{ik} in Blöcke gleicher l-, m- und m_s-Werte aufgespalten ist und die Blöcke für verschiedene m- und m_s-Werte, aber gleiche l-Werte identisch sind. Da (s.o.) eine Einteilchen-Dichtematrix, die aus einer totalsymmetrischen Funktion $\tilde{\Psi}$ gewonnen wurde, sicher mit den obigen Operatoren vertauschbar ist, muß sie diese Eigenschaften besitzen.

Aus den genannten Eigenschaften der β_{ik} folgt, daß man die Teilmatrizen für die einzelnen l-, m- und m_s-Werte unabhängig voneinander diagonalisieren kann. Dabei genügt es, daß man für jedes l nur ein bestimmtes m und m_s herausgreift. Das bedeutet, daß eine Diagonalisierung der β_{ik} den Ansatz (95a) ungeändert läßt. Ebenso sind Orbitale, denen verschiedene l-, m- oder m_s-Werte zugeordnet werden können, automatisch zueinander orthogonal. Die entsprechenden Lagrange-Parameter in den Orthogonalitätsforderungen (4o) können also von vornherein gleich Null gesetzt werden.

Die Forderungen (4o) sind daher lediglich für die Radialfunktionen $U_{il}(R)$ aus Gl. (95a) aufrecht zu erhalten (der Index m wurde fortgelassen, s.o.).[1] Damit dieser Ansatz

---

[1] genau genommen muß gefordert werden:

$$\int U_{il}(R)\, U_{jl}(R)\, R^2\, dR = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

aber im Vergleich mit den Gleichungen (82), (84), (85) sinnvoll ist, ist es zweckmäßig, nicht die Gesamtzahl M der Basisorbitale vorzugeben, sondern die Zahlen N_ℓ ($\ell = 0,1,2...$) der verschiedenen $U_{i\ell}(R)$, die in den Ansatz aufgenommen werden sollen.

Die Gesamtzahl M der Basisorbitale ergibt sich dann aus der Formel

$$M = 2 \sum_{\ell} (2\ell + 1)\, N_\ell \qquad (102)$$

2. Kompromißbasis

Man kann zeigen, daß es auch für nicht totalsymmetrische Zustände (von $\tilde{\Psi}$, Ψ_v bleibt totalsymmetrisch) sinnvoll ist, den Ansatz (95a) für die Atomorbitale zu verwenden, nämlich: wenn man eine geeignete Mittelung über die Näherungsfunktionen $\tilde{\Psi}$ zu verschiedenen M_L- und M_S-Werten, aber bei gleichem Gesamtdrehimpuls L und Gesamtspin S, durchführt.

Um das zu tun, gehen wir auf Gl. (30b) zurück. Mit Hilfe dieser Gleichung war es möglich, das Säkularproblem (29) in Teilprobleme derart aufzuspalten, daß jedes einem bestimmten L-, M_L-, S- und M_S-Wert zugeordnet werden kann. Die Vertauschbarkeit des Operators $\mathcal{H}_\rho$ aus Gl. (36) mit den Operatoren $\hat{\mathcal{L}}_+$, $\hat{\mathcal{L}}_-$, $\hat{S}_+$, $\hat{S}_-$ hat zur Folge, daß ein Eigenwert W von Gl. (36) genau (2L+1)·(2S+1)-fach entartet ist, wenn die Quantenzahlen L und S den zugehörigen Eigenfunktionen $\tilde{\Psi}$ zugeordnet werden können. Dem Eigenwert W von Gl. (36) entsprechen also Eigenfunktionen $\tilde{\Psi}_I$ ($I=1,2,....A$, $A=(2+1)\cdot(2S+1)$). Man bekommt offenbar den gleichen Eigenwert W, wenn man von vornherein nicht den Erwartungswert $\langle \mathcal{H} \rangle_I = \langle \tilde{\Psi}_I | \mathcal{H} | \tilde{\Psi}_I \rangle$ einer bestimmten Eigenfunktion $\tilde{\Psi}_I$ stationär gemacht hätte, sondern das arithmetische Mittel von allen A Werten. Hierbei wird offenbar über alle Orientierungen des Atoms im Raum gemittelt (M_L war der Eigenwert der Komponente des Bahndrehimpulses in einer raumfesten

Richtung), so daß diese Mittelung wieder zu einer totalsymmetrischen Einteilchen-Dichtematrix von $\tilde{\Psi}$ führen sollte.

Die angegebene Mittelung ist ein Spezialfall des Problems, die stationären Werte von

$$\langle\overline{\mathcal{H}}\rangle = \sum_{k=1}^{r} d_k \langle\mathcal{H}\rangle_k \Big/ \sum_{k=1}^{r} d_k \qquad (1o3)$$

zu suchen. Mit einer Optimisierung von Gl. (103) ist für r = A auch das obige Problem gelöst. Die Gewichtsfaktoren d_k sollen frei wählbar sein. Sie sind in einer Arbeit von Bingel [B 4] gleich 1 gesetzt worden.

Als Ausgangsgleichung für die Variation wird Gl. (73) benutzt. Diese wird für den gegenwärtigen Zweck wie folgt umgeschrieben:

$$\begin{aligned}\langle\mathcal{H}\rangle_{k,\mathrm{Var.}} = \sum_i \langle\psi_i|h|\psi_i\rangle + \sum_{i<j}\left[\langle\psi_i\psi_j|g|\psi_i\psi_j\rangle - \langle\psi_i\psi_j|g|\psi_j\psi_i\rangle\right] \\ - \sum_i \left[\langle\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'|g|\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'\rangle - \langle\psi_i\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'|g|\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'\psi_i\rangle\right] \\ + \langle\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'|\sum_{i=N+1}^{M} h_i + \sum_{\substack{i<j \\ N+1}}^{M} g_{ij}|\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'\rangle \qquad (1o4)\end{aligned}$$

Den Ausdruck für das unvariierte $\langle\mathcal{H}\rangle_k$ erhält man hieraus für den Spezialfall $\Gamma_k' = \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'$.

Der Kompromiß besteht nun darin, eine gemeinsame Basis für alle $\langle\mathcal{H}\rangle_k$ zu finden, so daß der Ausdruck (1o3) stationär wird. Als Nebenbedingungen bieten sich wiederum die Beziehungen (4o) mit den Lagrange-Parametern λ_{ij} für die Orbitale und die Normierungsforderungen

$$\langle\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'|\bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'\rangle = 1 \qquad (k = 1,2 \ldots r) \quad (1o5)$$

mit den Lagrange-Parametern μ_k für die variierten Funktionen Γ_k' an. Die Orthogonalität verschiedener Lösungen Γ_k', Γ_ℓ' ist nach den Bemerkungen im Anschluß an Gl. (75c) garantiert.

Sie muß also nicht extra gefordert werden.

Setzt man Gl. (104) für $\Gamma_k = \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k'$ in Gl. (103) ein, so erhält man den folgenden Ausdruck für die gemittelte Gesamtenergie

$$\overline{\langle \mathcal{H} \rangle} = \sum_{i=1}^{M} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_{i<j}^{M} \left[\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \right]$$
$$- \sum_{i=1}^{M} \left[\langle \psi_i \bar{\Gamma} | g | \psi_i \bar{\Gamma} \rangle - \langle \psi_i \bar{\Gamma} | g | \bar{\Gamma} \psi_i \rangle \right] + \langle \bar{\Gamma} | - \sum_i h_i + \sum_{i<j} g_{ij} | \bar{\Gamma} \rangle \qquad (106)$$

Die Löcherfunktion $\bar{\Gamma}$ ist dabei so gewählt worden, daß die Analogie mit Gl. (73a) hergestellt ist: Es sollen sich die Elemente der Zweiteilchen-Dichtematrix von $\bar{\Gamma}$ (vgl. Gl. (47a)) $\bar{\alpha}_{ij,k\ell}$ durch Mittelung aus den $\alpha^{(m)}_{ij,k\ell}$ der einzelnen Komponenten zusammensetzen:

$$\bar{\alpha}_{ij,k\ell} = \sum_{m=1}^{r} d_m \, \alpha^{(m)}_{ij,k\ell} \Big/ \sum_{m=1}^{r} d_m \qquad (106a)$$

Dann gilt auch für die Elemente der Einteilchen-Dichtematrix (vgl. Gl. (79))

$$\bar{\alpha}_{ik} = \sum_{m=1}^{r} d_m \cdot \alpha^{(m)}_{ik} \Big/ \sum_{m=1}^{r} d_m \qquad (106b)$$

Der Variationsansatz lautet für Variationen nach den Γ_k ($k = 1,\ldots r$) und den ψ_i ($i = 1,2\ldots M$)

$$\delta \Big\{ \sum_k d_k \langle \mathcal{H} \rangle_k \Big/ \sum_\ell d_\ell - \sum_k \mu_k \langle \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k' | \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k' \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \Big\} = 0 \qquad (107)$$

Die Variation nach Γ_k allein liefert (vgl. Gl. (104))

$$\delta \Big\{ d_k \langle \mathcal{H} \rangle_k \Big/ \sum_\ell d_\ell - \mu_k \langle \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k' | \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k' \rangle \Big\} = 0$$

Ersetzt man nun μ_k durch $\mu_k' d_k / \sum_\ell d_\ell$, so erhält man aus dem soeben formulierten Variationsproblem

$$\delta \Big\{ \langle \mathcal{H} \rangle_k - \mu_k' \langle \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k' | \bar{\mathcal{P}}\Gamma_k' \rangle \Big\} = 0$$

also genau das in Kap. III 2 diskutierte Problem.

Die dort gefundenen Gleichungen (76) können also übernommen

werden:

$$\sum_{J}^{K} \langle \bar{\Phi}_I | F_\Gamma - \mu'_k | \bar{\Phi}_J \rangle \langle \bar{\Phi}_J | \Gamma_k \rangle = 0 \qquad (k = 1,2 \ldots r)$$

Diese Gleichungen bedeuten, daß die Γ_k verschiedene Lösungen desselben Säkularproblems sind. Dabei muß lediglich vorausgesetzt werden, daß $r \leqslant K$ ist.

Die Gleichungen für die Kompromißorbitale erhält man, wenn man Gl. (1o6) und (1o3) in den Variationsansatz (1o7) einsetzt. Bei der weiteren Ableitung können die Überlegungen von Kap. III 3 übernommen werden, falls man nur statt Γ die durch Gl. (1o6a,b) definierte Funktion $\bar{\Gamma}$ benutzt.

Die Gleichungen (84) lauten dann:

$$\Big\{ h + \sum_{j=1}^{N} (J_j - K_j) - \sum_{j,k} \overline{\alpha_{jk}} (J_{jk} - K_{jk}) \Big\} \psi_i = \bar{\varepsilon}_i \psi_i \qquad (1o8)$$

Setzt man Gl. (1o6b) in Gl. (1o8) ein, so kann man noch deutlicher den Zusammenhang mit den ursprünglichen Gleichungen (84) für die einzelnen Γ_k erkennen. Es ist nämlich

$$\sum_{\ell} d_\ell \Big\{ h + \sum_j (J_j - K_j) - \sum_{j,k} \alpha_{jk}^{(\ell)} (J_{jk} - K_{jk}) \Big\} \psi_i \Big/ \sum_{\ell} d_\ell = \bar{\varepsilon}_i \psi_i \quad (i=1,2 \ldots M)$$

Der Orbitaloperator für eine Kompromißbasis ist also ein gewichtetes Mittel der Operatoren für die reinen Zustände $\langle \mathcal{H} \rangle_k$. Nur in dem Fall, wo die optimalen Orbitale für sämtliche $\langle \mathcal{H} \rangle_k$ identisch sind, sind auch die Orbitalenergien $\bar{\varepsilon}_i$ ein gewichtetes Mittel aus denen der Komponenten $\varepsilon_i^{(k)}$:

$$\bar{\varepsilon}_i \approx \sum_k d_k \varepsilon_i^{(k)} \Big/ \sum_k d_k$$

Ein einfaches Beispiel für eine solche Kompromißbasis wurde bei der Diskussion von Anregungsenergien in Kap. III 4 behandelt.

Im Variationsansatz (1o7) sind aber noch zusätzliche Freiheitsgrade vorhanden, nämlich die Gewichtskonstanten d_k .

Es erweist sich, (Differentiation nach d_k) daß diese am günstigsten sind, wenn sie durch folgende Formel gegeben sind:

$$d_k = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle_k}{\langle \overline{\mathcal{H}} \rangle} \quad (k = 1,2 \ldots r) \tag{1o9}$$

so daß $$\langle \overline{\mathcal{H}} \rangle = \sum_k (\langle \mathcal{H} \rangle_k)^2 \Big/ \sum_k \langle \mathcal{H} \rangle_k \tag{1o9a}$$

Wendet man dieses Ergebnis auf das Ausgangsproblem an, nämlich auf eine Mittelung von (2S+1) · (2L+1) Zuständen, so ergeben die Gleichungen (1o9) eine Gleichverteilung. Das bedeutet physikalisch, daß über alle Orientierungen des Gesamtdrehimpulses und Gesamtspins gleichmäßig gemittelt wird (vgl. Nesbet [N 1-3], Fraga [F 5] für die Hartree-Fock-Methode). Die $\overline{\alpha_{jk}}$ aus Gl. (1o6b) sind dann totalsymmetrisch, also Gl. (1o8) mit dem Ansatz (95a) verträglich. Speziell folgt aus der Diskussion des letzten Abschnitts, daß alle Matrixelemente $\overline{\alpha}_{jk}$ verschwinden, bei denen ψ_j und ψ_k verschiedenen ℓ-Werten zugeordnet sind. Was damit gemeint ist, machen wir uns an einem einfachen Beispiel klar:

Hat man in einem Zweielektronensystem ein Elektron in einem s-Orbital, ein anderes in einem p-Orbital, so kann sich das Gesamtsystem in einem ^3P-Zustand befinden. Die zugehörige Eigenfunktion von $\hat{L}^2$ zu $M_L = 1$, $M_S = 1$ ist $\Phi_1 = |s p_+|$ Ebenso können ein p-Orbital und ein d-Orbital zusammen zu einem ^3P -Zustand führen.

Die zugehörige Eigenfunktion von $\hat{L}^2$ zu $M_L = 1$, $M_S = 1$ ist

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{10}} \left\{ |p_+ d_o| - \sqrt{3} |p_o d_+| + \sqrt{6} |p_- d_{2+}| \right\}$$

Wir schreiben uns das nichtdiagonale Matrixelement der Einteilchen-Dichtematrix der Funktion $\tilde{\Psi} = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2$ auf.

Dieses erhält man, wenn man das Produkt $C_1^* \Phi_1^* \cdot C_2 \Phi_2$ bildet und über die Koordinaten des p-Elektrons integriert. Es ergibt sich $C_1^* C_2 \frac{1}{\sqrt{10}} s^* d_o$. [1]

Durch Anwendung von $\hat{L}_-$ und anschließende Renormierung kann man die Eigenfunktionen zu $\hat{L}^2$ für $M_L = 0$ und ebenso $M_L = -1$ gewinnen und deren Matrixelemente berechnen:

	Φ_1	Φ_2	β_{sd}
$M_L=+1$	$\lvert sp_+ \rvert$	$\frac{1}{\sqrt{10}} \{ \lvert p_+ d_o \rvert - \sqrt{3} \lvert p_o d_+ \rvert + \sqrt{6} \lvert p_- d_{2+} \rvert \}$	$\frac{1}{\sqrt{10}} s^* d_o \cdot C_1^* C_2$
$M_L=0$	$\lvert sp_o \rvert$	$\frac{1}{\sqrt{20}} \{ -2\sqrt{2} \lvert p_o d_o \rvert + \sqrt{6} (\lvert p_+ d_- \rvert + \lvert p_- d_+ \rvert) \}$	$-\frac{2}{\sqrt{10}} s^* d_o \cdot C_1^* C_2$
$M_L=-1$	$\lvert sp_- \rvert$	$\frac{1}{\sqrt{10}} \{ \lvert p_- d_o \rvert - \sqrt{3} \lvert p_o d_- \rvert + \sqrt{6} \lvert p_+ d_{2-} \rvert \}$	$\frac{1}{\sqrt{10}} s^* d_o \cdot C_1^* C_2$
			$\bar{\beta}_{sd} = 0$

Man beachte hierbei, daß die Vorzeichen in den obigen Eigenfunktionen zu $\hat{L}^2$ so festgelegt wurden, wie sie durch Anwendung von $\hat{L}_-$ resultieren. Der Normierungsfaktor wurde jeweils positiv gewählt.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen: Durch die Richtungs-Mittelung ist auch bei nicht-totalsymmetrischen Zuständen die Einteilchen-Dichtematrix nach Blöcken von s-,p-,d-,f-... Orbitalen (entsprechend $\ell = 0,1,2,3...$) faktorisiert. Die Näherung (53) bedeutet dann u.a., daß solche Zweielektronenintegrale vernachlässigbar sind, die eine ungerade Zahl von Orbitalen einer bestimmten Symmetrie enthalten, also solche vom Typ

$$\langle sd|g|dd\rangle,\ \langle sd|g|pp\rangle,\ \langle sf|g|pd\rangle$$

Sie tragen höchstens über die Zweiteilchen-Dichtematrix ($\beta_{ij,k\ell}$) zur Gesamtenergie bei.

---

[1] der untere Index gibt den m -Wert an, z.B. hat p_+ $m_\ell = 1$, d_{2+} $m_\ell = 2$ usw.

3. AO-Konfigurationen

Mit dem Begriff "Konfiguration" war auf S. 15 jede N-Elektronen-Basisfunktion für die Methode der Konfigurationswechselwirkung bezeichnet worden. Man denke sich speziell diese Basisfunktionen Φ_I als Slaterdeterminanten aus einem Satz von Atomorbitalen aufgebaut (wie in Kap. II 4 und Kap. III) und setze diese in der Form (95a) an. Offenbar gibt es dann mehrere Φ_I, bei denen die Radialanteile der in ihnen auftretenden Orbitale identisch sind, z.B. in der Tabelle auf S.74 die Funktionen jeder Spalte. Für diesen Satz von Radialanteilen (incl. der ℓ-Werte) soll die Bezeichnung Atomorbital-Konfiguration (AO-Konfiguration) eingeführt werden (vgl. Hund [H 7], Condon-Shortley [C 6]). Jeder AO-Konfiguration sind demnach mehrere Konfigurationen im bislang benutzten Sinne (d.h. Slaterdeterminanten) zuzuordnen.

So können etwa der AO-Konfiguration $s_1 s_2$ des Heliums, bei denen die Radialanteile s_1 und s_2 je einfach besetzt sind, insgesamt vier Slaterdeterminanten zugeordnet werden, nämlich

$$|s_1 s_2|,\ |\overline{s_1} s_2|,\ |s_1 \overline{s_2}|,\ |\overline{s_1}\,\overline{s_2}|$$

(überstrichen β-Spin)

Es soll jetzt die spezielle Konfigurationswechselwirkung betrachtet werden, bei der alle Φ_I derselben AO-Konfiguration entspringen. Dieses Problem ist Inhalt der Slaterschen Theorie der Mehrelektronensysteme (vgl. Slater [S 12]). Alle Ergebnisse, die bereits betreffs Faktorisierung des Säkularproblems nach Symmetrierassen abgeleitet wurden, lassen sich anwenden. So läßt sich z.B. das obige vierdimensionale Säkularproblem nach den Eigenfunktionen von $\hat{S}_z$ faktorisieren (zu $M_S = 1$: $|s_1 s_2|$, zu $M_S = 0$: $|\overline{s_1} s_2|$, $|s_1 \overline{s_2}|$,

zu $M_S = -1$: $|\overline{s}_1\overline{s}_2|$). Auch die Aussage, daß die Energie eines Zustands mit den Quantenzahlen L und S insgesamt $(2S+1)\cdot(2L+1)$-fach entartet ist, bleibt gültig. Im obigen Beispiel gehören $|s_1 s_2|$ und $|\overline{s}_1\overline{s}_2|$ zu einem ^3S, während das (2x2)-Problem zu einem ^3S ($1/\sqrt{2}\{|\overline{s}_1 s_2| + |s_1\overline{s}_2|\}$) und einem ^1S ($1/\sqrt{2}\{|\overline{s}_1 s_2| - |s_1\overline{s}_2|\}$) führt. Ferner läßt sich anwenden, daß die Transformation der ursprünglichen Basis von Slaterdeterminanten nach Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$, $\hat{S}_z$ unitär ist.

Bei einer unitären Transformation einer Matrix $\mathcal{A}$ nach $\overline{\mathcal{A}}$ bleibt aber die Spur unverändert (Diagonalsummensatz, vgl. Slater [S 12]S. 125). Es genügt bei vielen Einkonfigurationsrechnungen, allein durch Berechnung der Diagonalelemente des Säkularproblems und entsprechende Summen- und Differenzbildung die Energien der einzelnen Terme zu berechnen. Im obigen Beispiel ist

$$E(^3S) = H_{11} = H_{44}$$

$$E(^3S) + E(^1S) = H_{22} + H_{33} \;\wedge\; E(^1S) = H_{22} + H_{33} - H_{11}$$

Es läßt sich nach den Untersuchungen von Kap. IV 1 auch sehr leicht zeigen, daß für eine N-Elektronenfunktion $\tilde{\Psi}$, deren Basisfunktionen Φ_I derselben AO-Konfiguration entspringen, die Einteilchen-Dichtematrix Diagonalgestalt besitzt. Die Diagonalelemente β_{ii} ergeben sich für eine ^1S-Funktion einfach aus der Besetzungszahl n_i der zugehörigen Schale und der zugehörigen Drehimpulsquantenzahl ℓ_i nach der Beziehung

$$\beta_{ii} = n_i / (4\ell_i + 2)$$

Diese Gleichung läßt sich nach Kap. IV 2 auch für nichttotalsymmetrische Funktionen durch entsprechende Mittelung erreichen. Sie besagt, daß die den Einkonfigurationsrechnungen

zugrundeliegenden Orbitale Gl. (85) erfüllen und von den einzelnen L- und S-Werten des Gesamtzustandes unabhängig sind. Das ist eine Folge der Näherung (88a). Für Mehrkonfigurationsrechnungen können sich natürlich durch verschiedene CI-Koeffizienten auch verschiedene Sätze von Orbitalen für die einzelnen L- und S-Werte ergeben. Für voll besetzte Schalen ist $\beta_{ii} = 1$. Aus der Diagonalgestalt der Matrix der β_{ik} folgt weiterhin, daß diese Schalen lediglich nach Gl. (44) einen additiven Beitrag zu allen H_{II} leisten und zwar den gleichen für jedes I. Abgeschlossene Schalen können also bei der CI-Rechnung weggelassen werden und ihr Beitrag zur Gesamtenergie erst anschließend durch Verschiebung des Energie-Nullpunkts berücksichtigt werden. Sie sind insbesondere ohne Einfluß auf Energiedifferenzen. Diese Tatsache macht sich die Multi-Configuration-SCF-Methode (s.S. 36) zunutze.

Insgesamt kann gesagt werden, daß sich für AO-Konfigurationen, bei denen sich bis zu zwei Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen befinden, sämtliche Wurzeln des Säkularproblems nur über die Diagonalelemente H_{II} gewinnen lassen, während i.a., besonders für mehrere offene Schalen, die Verhältnisse wesentlich komplizierter werden.

Bevor man aber überhaupt Einkonfigurationsrechnungen durchführen kann, muß man sich überlegen, welche AO-Konfigurationen für die niedrigsten, spektroskopisch beobachtbaren Zustände wesentlich sind. Die AO-Konfigurationen für die Grundzustände der einzelnen Atome (Grundkonfigurationen) sind bereits seit langem bekannt. Wenn Zweifelsfälle auftreten, so nur dadurch, daß einige AO-Konfigurationen energetisch praktisch gleichwertig sind.

Die Grundkonfigurationen sind etwa im Teil III des bekannten Lehrbuchs von F. Hund [H 7a] auf S. 269 zu finden (ferner [C 6], S. 333, [H 7], S. 124). Da diese Tabelle für die

im Kap. V beschriebenen Anwendungen programmiert wurde, soll sie z.T. an dieser Stelle nochmals gebracht werden:

GRUNDKONFIGURATIONEN DER LEICHTEREN ATOME

Z	Atom	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
1	H	1								
2	He	2								
3	Li	2	1							
4	Be	2	2							
5	B	2	2	1						
6	C	2	2	2						
7	N	2	2	3						
8	O	2	2	4						
9	F	2	2	5						
1o	Ne	2	2	6						
11	Na	2	2	6	1					
12	Mg	2	2	6	2					
13	Al	2	2	6	2	1				
14	Si	2	2	6	2	2				
15	P	2	2	6	2	3				
16	S	2	2	6	2	4				
17	Cl	2	2	6	2	5				
18	Ar	2	2	6	2	6				
19	K	2	2	6	2	6		1		
2o	Ca	2	2	6	2	6		2		
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2		
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2		
23	V	2	2	6	2	6	3	2		
24	Cr	2	2	6	2	6	4	2		
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2		
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2		
27	Co	2	2	6	2	6	8	1		
28	Ni	2	2	6	2	6	1o	o		
29	Cu	2	2	6	2	6	1o	1		
3o	Zn	2	2	6	2	6	1o	2		
31	Ga	2	2	6	2	6	1o	2	1	
32	Ge	2	2	6	2	6	1o	2	2	
33	As	2	2	6	2	6	1o	2	3	
34	Se	2	2	6	2	6	1o	2	4	
35	Br	2	2	6	2	6	1o	2	5	
36	Kr	2	2	6	2	6	1o	2	6	

Wie man aus der Tabelle ersieht, sind neben diesen Grundkonfigurationen besonders solche AO-Konfigurationen energetisch günstig, die aus ihnen durch Substitutionen ns→np bzw. ns→(n-1)d hervorgehen. Es ist dabei zu beachten, daß sich bei einer solchen Substitution die Symmetrie zumindest eines Orbitals ändert. Das bedeutet,daß Slaterdeterminanten,die zu verschiedenen dieser AO-Konfigurationen gehören,zueinander orthogonal sind und daher auch getrennt variiert werden können.Orthogonalitätsforderungen sind also nur für solche AO-Konfigurationen nötig,bei denen die Verteilung der ℓ-Werte übereinstimmt, also z.B. $p_1p_2p_3s_1^2$ und $p_1^3s_1s_2$(dreifach $\ell=1$,zweifach $\ell=0$);diese Tatsache bringt große Vorteile für eine weitere Reduzierung der Dimension der Säkularprobleme für die Konfigurationswechselwirkung. AO-Konfigurationen, deren Verteilung der ℓ-Werte nicht übereinstimmen,z.B. s^2 und p^2,können nach Kap.IV 2 lediglich über die Zweiteilchen-Dichtematrix von $\tilde{\Psi}$ miteinander wechselwirken.

4.Die Methode der Parameter-Variation.

Die einfachste Form der Variation von Orbitalen besteht darin, die funktionale Form völlig vorzugeben und jeweils nur einen einzigen Parameter zu variieren.
Die am häufigsten benutzten funktionalen Formen sind die sog. Slaterorbitale (vgl.Slater [S9]) mit den Radialanteilen

$$u_{i\ell}(R) = A\cdot R^{n_i-1}e^{-\eta_{n_i,\ell}\cdot R} \qquad (110)$$
$$A=\frac{(2\eta_{n_i,\ell})^{n_i+1/2}}{\sqrt{(2n_i)!}}$$

für Atome und die Gaußorbitale (z.B. $R^{n_i-1}e^{-\eta_{n_i}\cdot R^2}$) für Moleküle (ausführliche Zitate in [P2],S.132).Beide Orbitalsätze sind jedoch keine orthonormierten Funktionssätze.Das bedeutet aber,daß eine Orthogonalisierung i.a. von den benutzten Orbital-

exponenten $\eta_{n_i,\ell}$ abhängt.Diese Abhängigkeit besteht dann nicht, wenn man $\eta_{n_i,\ell}$ in der Form

$$\eta_{n_i,\ell} = \lambda \cdot \eta^{\circ}_{n_i,\ell} \qquad (111)$$

darstellt und lediglich den allen Orbitalen gemeinsamen Faktor λ variiert.Wie ein Vergleich mit Gl.(110) zeigt, spielt λ die Rolle eines Skalenfaktors.Für ein Überlappungsintegral ist es aber völlig unerheblich, in welchen Einheiten die Integrationsvariablen gemessen werden.Überlappungsintegrale sind also invariant gegenüber Änderungen des Skalenfaktors[2] λ .Bei dieser speziellen Variation sind daher die Nebenbedingungen (40) überflüssig.

Die Integrale der potentiellen Energie $\langle \psi_i | \frac{1}{R} | \psi_j \rangle$ und $\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_k \psi_\ell \rangle$ ändern sich proportional zu λ , die Integrale der kinetischen Energie $\langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_j \rangle$ ändern sich proportional zu λ^2.Wegen dieses unterschiedlichen Verhaltens gegenüber Skalenänderungen[1] ist es zweckmäßig, die Erwartungswerte von kinetischer und potentieller Energie getrennt zu berechnen und dann den "gestreckten" Erwartungswert

$$\langle \mathcal{H} \rangle_\lambda = \lambda^2 \langle T \rangle + \lambda \langle V \rangle \qquad (112)$$

---

1) Die hier vernachlässigten magnetischen Effekte ändern sich mit λ^3 und die aus der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse herrührenden höheren Glieder der kinetischen Energie ändern sich gar mit λ^4 (vgl.[S13],S.194f,Fröman[F6]).

2) über die Methode des Skalenfaktors vg.[G2],[Z1],[E1],[S9], [H10],[B4],[L8].

nach λ zu optimisieren.Das Ergebnis ist offenbar

$$\lambda_{opt} = - \frac{\langle V \rangle}{2\langle T \rangle} \tag{112a}$$

Setzt man diesen Wert in Gl.(112) ein, so ergibt sich

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{opt} = \frac{\langle V \rangle^2}{4\langle T \rangle} - \frac{\langle V \rangle^2}{2\langle T \rangle} = - \frac{\langle V \rangle^2}{4\langle T \rangle} \tag{112b}$$

$$\langle T \rangle_{opt} = \frac{\langle V \rangle^2}{4\langle T \rangle} \tag{112c}$$

$$\langle V \rangle_{opt} = - \frac{\langle V \rangle^2}{2\langle T \rangle} \tag{112d}$$

Eine Verallgemeinerung der Methode des Skalenfaktors kann dadurch erzielt werden, daß man für jede Drehimpulsquantenzahl ℓ getrennt einen Skalenfaktor einführt, also

$$\eta_{n,\ell} = \lambda_\ell \cdot \eta^\circ_{n,\ell}$$

Dem liegt die bereits diskutierte Tatsache zugrunde, daß Orbitale verschiedener Symmetrie bereits von vornherein zueinander orthogonal sind, unabhängig von einer speziellen Wahl bestimmter Parameter λ_ℓ ($\ell = 0,1,2...$).Schwierigkeiten ergeben sich jedoch bei der Untersuchung von solchen Zweielektronenintegralen, die Orbitale verschiedener Symmetrie enthalten.Es müssen nämlich die partiellen Ableitungen dieser Integrale nach den einzelnen λ_ℓ bekannt sein, um die Optimisierung analog Gl.(112a) durchführen zu können.Dabei empfiehlt es sich, von der Darstellung (A.2.4) des Energie-Erwartungswertes auszugehen, da auf diese Weise zumindest partielle Ableitungen in Integralen gleicher Symmetrie vermieden werden.

Die Optimisierung des Energie-Erwartungswertes nach Skalenfaktoren λ_ℓ ist die allgemeinste Variation nach den $\eta_{n,\ell}$, die sowohl mit den Ansätzen (95a) und (110) als auch mit den Nebenbedingungen (40) verträglich ist.Es erhebt sich nun die Frage,

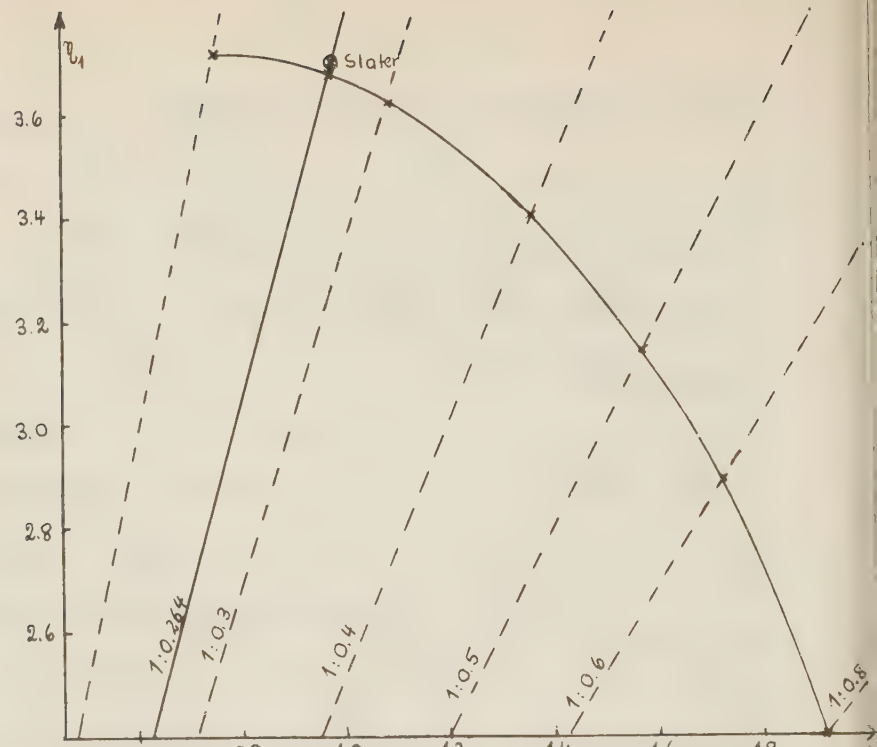


Abb. 1: Be $1s^2 2s^2$ Minimale Basis, $\eta_1 : \eta_2$ variiert

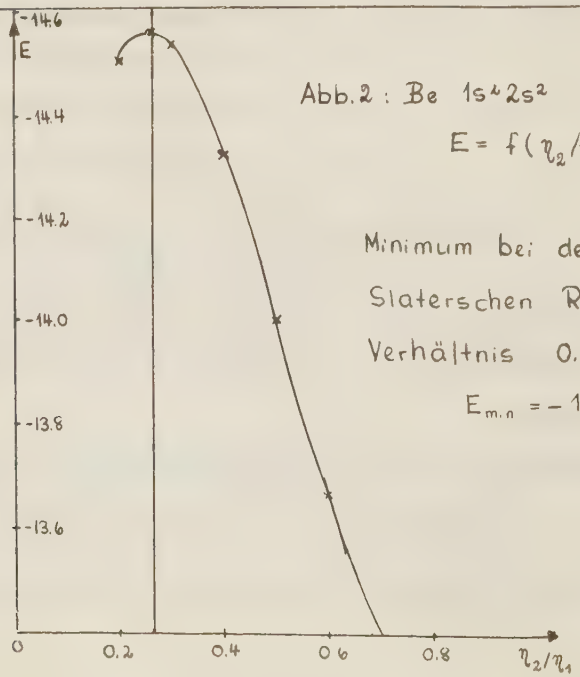


Abb. 2 : Be $1s^2 2s^2$ Minimale Basis

$E = f(\eta_2/\eta_1)$

Minimum bei dem aus den Slaterschen Regeln bestimmten Verhältnis 0.264

$E_{min} = -14.55649$

wie man das Verhältnis der Orbitalexponenten $\eta_{n\ell}$ aus Gl.(110) für gleiche Symmetrie wählen soll.Grundsätzlich gibt es die Möglichkeit, hier ein Probierverfahren einzuführen, um die verschiedenen Verhältnisse durchzutesten.Dieses Verfahren,obwohl sehr zeitraubend, ist zur Zeit das einzige verfügbare, um diesem Problem näher zu kommen. Es können jedoch bestimmte Gesichtspunkte für die Auswahl angegeben werden, z.B. bei Durchsicht der Tabellen von Clementi [C4a].

Ein solches Testverfahren ist für den Grundzustand des Beryllium-Atoms für einen minimalen Basissatz (zwei s-Funktionen $e^{-\eta_1 R}$ und $Re^{-\eta_2 \cdot R}$) durchgeführt worden.Das Ergebnis ist in Abb.1 und 2 aufgetragen worden. In Abb.1 gibt die Ordinate η_1 und die Abszisse η_2 wieder.Jede eingezeichnete Gerade charakterisiert ein bestimmtes Verhältnis $\eta_1 : \eta_2$.Die eingezeichnete Kurve verbindet die Punkte minimaler Energie auf den einzelnen Geraden.In Abb.2 ist die Gesamtenergie gegen die Punkte der Minimalkurve von Abb. 1 aufgetragen.Das Energieminimum befindet sich bei einem Verhältnis $\eta_2 : \eta_1 = 0.264$. Die auf diese Weise gefundene Gesamtenergie beträgt

$$E_{min} = - 14,55649$$

Dieser Wert wurde durch Variation von nur sehr wenigen Verhältnissen $\eta_1 : \eta_2$ gewonnen.Von Ruedenberg (vgl.[R5a]) wurde bereits mit wesentlich größerem Aufwand eine Gesamtenergie von

$$E_{min} = - 14,55674$$

für einen minimalen Basissatz angegeben.Die Abweichung liegt also erst in der 4.Stelle hinter dem Komma.Interessant ist jedoch,daß das minimale Verhältnis genau das ist, was man nach von Slater angegebenen empirischen Regeln für die $\eta_{n,\ell}$ erwarten würde. Der Slaterpunkt liegt sogar sehr nahe am Minimalpunkt(vgl.Abb.1).

Auch für andere Beispiele aus der Literatur, bei denen η -Werte variiert wurden, konnten die Brauchbarkeit der Slaterschen Regeln und ebenso Slaters Argumente(vgl.Slater[S12],S.342f,ferner[S9]) überprüft werden. Diese Regeln sind daher von uns programmiert worden und in den eigenen Rechnungen mit minimalem Basissatz für das Verhältnis der Orbitalexponenten gleicher Symmetrie benutzt worden.

Slater geht aus von der beim Wasserstoffatom gültigen Beziehung

$$\eta_{n,\ell} = Z/n$$

und ersetzt lediglich die Kernladung Z durch effektive Kernla - dungen $Z-\delta$ .Die Größen δ sind Abschirmkonstanten,die für jedes Orbital $u_{i\ell}$ einen verschiedenen Wert besitzen. Berechnet man mit den von Slater angegebenen δ -Werten die Orbitalexponenten $\eta_{n\ell}$, so erhält man:

1s	Z-0,3
2s,2p	1/2 { Z-0,35·(Zahl der 2s-und 2p-Elektronen-1) -0,85·(Zahl der 1s-Elektronen) }
3s,3p	1/3{Z -0,35·(Zahl der 3s-El.und 3p-El.-1) -0,85·(Zahl der 2s-u.2p-El.)-Zahl der 1s-Elektronen }
3d	1/3{Z -0,35·(Zahl der 3d-Elektronen-1) -Zahl der 1s-,2s-,2p-,3s-u.3p-Elektronen }

Für die Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$ des Sauerstoffatoms(Z=8) etwa ergibt sich nach diesen Regeln

1s	8 - 0,3 = 7,7
2s,2p	1/2(8-0,35·5-0,85·2) = 2,275

Es hat sich in der Literatur gezeigt,daß die Slaterschen Regeln für Einkonfigurationsrechnungen von Nutzen sind(selbst noch für die Berechnung Von Rydbergzuständen,vgl.Kap.II 1).

Für CI-Rechnungen werden aber M>N Spinorbitale benötigt.Über die Orbitalexponenten der zusätzlich benötigten Orbitale aber geben die Slaterschen Regeln keine Auskunft.

Bei Rechnungen für den Grundzustand des Helium-Atoms hat sich gezeigt(vgl.[B7]):

Bei Zugrundelegung von Gl.(95a) für die Atomorbitale ψ_i erhält man die tiefste Gesamtenergie dann, wenn man die η-Werte der angeregten Orbitale gleich η_{1s} wählt.Das liegt daran,daß die Funktionen $R^{n-1}e^{-\eta R}$ (n=1,2,3.....) einen vollständigen Funktionsatz bilden (vgl.Löwdin u.Shull [L12]) und das Verhalten für gro R allein durch den Exponentialfaktor bestimmt ist.Es werden also nur solche Orbitale zusätzlich benötigt, die in den gleichen Teilen des Raumes wie das Ausgangs-1s-Orbital von Null merklich verschieden sind.Die Reichweite wird aber durch η bestimmt.

Diese Erfahrungen beim Helium sind von uns versuchsweise auf größere Systeme übertragen worden:

Man sucht die Grundkonfiguration des zu untersuchenden Atoms nach Abschnitt 3 heraus und legt die η-Werte des minimalen Basissatzes nach den Slaterschen Regeln fest.Die restlichen η-Werte legt man dann nach den Erfahrungen des Heliums fest, d.h.man wählt solche Orbitale, die die gleichen η-Werte wie 1s,2s,..... besitzen,aber größere n-Werte,also $R^{n-1}e^{-\eta_{1s}\cdot R}$(n=2,3...), $R^{n-1}e^{-\eta_{1p}\cdot R}$(n=3,4.....) u.sw.

Wie die Rechnungen zeigen,sind diese Gedankengänge zwar für die Konfigurationswechselwirkung selbst brauchbar,doch sind die Energien aus den als Ausgangspunkt benutzten Einkonfigurationsrechnungen,verglichen mit Hartree-Fock-Rechnungen,i.a.schlecht. Das hat mehrere Gründe:

a) Eine 1s-Funktion,die nach den Slaterschen Regeln konstruiert ist, gibt das Verhalten der Wellenfunktion am Kernort nicht richtig wieder.Dies verlangt einen η-Wert der Größe Z.
Andererseits gibt $\eta = Z$ die Verhältnisse für größere R nicht richtig wieder.Die Slaterschen Regeln können nur als Kompromiß angesehen werden zwischen den Eigenschaften der Wellenfunktion für verschiedene Abstände vom Kernort.Eine bessere Abschätzung bekommt man offenbar dann,wenn man von zwei 1s-Funktionen ausgeht, von denen die eine einen η-Wert besitzt,der kleiner ist als nach den Slaterschen Regeln zu erwarten ist, während der andere wesentlich größer ist.Das ist bei den Hartree-Fock-Rechnungen von Clementi [C4a] für die erste Reihe des periodischen Systems gemacht worden während für die schwereren Atome nur eine 1s-Funktion mit $\eta = Z$ berücksichtigt wurde und das Verhalten für größere R-Werte allein durch Slaterorbitale mit höheren n-Werten beschrieben wurde.

b) Die Slaterorbitale mit $n > 1$ nehmen ihr Maximum nicht am Kernort,sondern an Stellen $R_{max} = \frac{n-1}{\eta}$ an. Die R_{max}-Werte der nach dem obigen Verfahren konstruierten Slaterorbitale weichen z.T.erheblich von denen der Hartree-Fock-Rechnungen von Clementi ab.Nun wird aber R_{max} durch n und η bestimmt.Z.B.sind die R_{max}-Werte einer 2s-Funktion mit dem Wert $\eta = \eta_1$ und einer 3s-Funktion mit $\eta = 2 \cdot \eta_1$ identisch.
Man hat also die Möglichkeit,sich die Slaterorbitale so auszusuchen,daß die Überlegungen des oben skizzierten Konstruktionsverfahrens mit einer möglichst guten Reproduktion der R_{max}-Werte aus den Clementi-Rechnungen kombiniert werden. Dadurch kann man erhoffen, daß einmal die Ausgangs-Einkonfigurations-Rechnung möglichst gut wird und zum anderen die Konfigurationswechselwirkung möglichst effektiv wird.

Wie fruchtbar diese Überlegungen sind, kann aus den bisherigen Rechnungen ersehen werden.Uns ist völlig klar,daß ein systematisch durchgeführtes Probierverfahren,wenn auch unter Inanspruchnahme großer Rechenzeiten, die Ergebnisse noch wesentlich verbessern kann.Das beweist aber nur,wie wichtig die Frage der Optimisierung nicht-linearer Parameter für Atomrechnungen ist.
Nach den Slaterschen Regeln sollte eine Anregung ns→np die η -Werte nicht ändern.Man kann also die Konstruktion der Atomorbitale ψ_i so anlegen, daß sie auch für die angeregte Konfiguration brauchbar ist.Der Unterschied in den Atomorbitalen ψ_i wird dann allein durch die Variation der λ_ℓ -Werte simuliert.

Sollen mit einer CI-Rechnung mehrere spektroskopisch beobachtete Zustände berechnet werden, so ist das möglich, wenn man die Zahl der analog zu den Slaterschen Regeln konstruierten Orbitale vermehrt.Das geht bei gleicher Zahl von Basisfunktionen naturgemäß aufKosten der Rechengenauigkeit des Grundzustandes.Die richtige Wahl der Orbitalexponenten bestimmt also bei kleinen Rechenzeiten (wie wir sie zur Verfügung haben) auch hier die Güte von Absolutenergien.

5.Algebraisierung

Eine praktisch sehr wichtige Methode zur genäherten Berechnung von optimalen Basisorbitalen ist die von Rootham für die genäherte Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen benutzte algebraische Methode (analytische SCF-Methode,s.[R2],ferner [C7],[H1],[C1-4a]).

Nach diesem Verfahren werden die Orbitale ψ_i nach einer fest vorgegebenen orthonormalen Basis ξ_α ($\alpha = 1,2....X$) von X Orbitalen entwickelt:

$$\psi_i = \sum_{\alpha=1}^{X} c_{i\alpha}\,\xi_\alpha \qquad (i=1,2\ldots M) \qquad (113)$$

Um die SCF-Orbitale ψ_i und die aus rechentechnischen Gründen eingeführten festen Orbitale ξ_α in der Diskussion auch sprachlich unterscheiden zu können, sollen erstere in Zukunft als Atom-Orbitale (AO's), letztere als Basis-Orbitale bezeichnet werden.

I.A. wird für die Rechnungen die Gültigkeit der Gl.(95a) vorausgesetzt. Dieser Ansatz ist dann zweckmäßigerweise auch den ξ_α aufzuerlegen. Es folgt dann, daß die Entwicklungskoeffizienten $c_{i\alpha}$ und $c_{j\beta}$ zweier Atomorbitale ψ_i und ψ_j nach zwei Basisorbitalen ξ_α und ξ_β einander gleich sind, wenn ψ_i und ψ_j sowie ξ_α und ξ_β die gleichen Radialanteile besitzen, sich also nur in ihren m_ℓ oder m_s-Werten unterscheiden. Das bedeutet, daß man sich in dem Ansatz (113) auf eine Entwicklung* beschränken kann. Die ψ_i erhält man dann mit Hilfe von Gl(95a). Um nun zu viele Indices zu vermeiden, soll Gl.(113) beibehalten werden, jedoch gefordert werden, daß sowohl bei den ψ_i als auch den ξ_α nur Orbitale mit verschiedenen Radialanteilen gezählt werden sollen. Die so reduzierten Dimensionen sollen mit M' und X' bezeichnet werden.

Diese Algebraisierung wird auf Gl.(84) angewendet. Dazu multipliziert man Gl.(84) skalar mit ψ_i und setzt den Ansatz (113) ein. Faßt man nun die Integrale, die gleiche Radialanteile enthalten, zusammen (Näheres hierüber s. Anhang I 3), so erhält man das folgende Gleichungssystem für die Orbitalenergien ε_i

$$\sum_{\alpha,\beta}^{X'} c_{i\alpha}^{*}\, c_{i\beta}\Big[(\alpha|h|\beta) + \sum_{\lambda,\kappa}^{M'}\sum_{\varrho,\sigma}^{X'} c_{\lambda\varrho}^{*}\,\beta_{\lambda\kappa}\, c_{\kappa\sigma}\Big\{(\alpha\varrho|g|\beta\sigma) - (\alpha\varrho|g|\sigma\beta)'\Big\}\Big] = \sum_{\alpha,\beta}^{X'} \varepsilon_i\, c_{i\alpha}^{*}\, c_{i\beta}\,(\alpha,\beta) \qquad (i=1,\ldots M') \qquad (114)$$

In diesen Gleichungen sind die folgenden Bezeichnungen verwendet worden

$$(\alpha,\beta) = \langle \xi_\alpha \,|\, \xi_\beta \rangle$$

$$(\alpha|h|\beta) = \langle \xi_\alpha \,|\, h \,|\, \xi_\beta \rangle$$

* von Radialanteilen mit gleichem ℓ-Wert

Coulombintegral $(\alpha\varrho\,|g|\,\beta\sigma)$
Austauschintegral $(\alpha\varrho\,|g|\,\beta\sigma)$ $\Big\}' = \sum \langle \xi_\alpha \xi_\varrho | g | \xi_\beta \xi_\sigma \rangle$ $\begin{cases} \text{Summe} \\ \text{über die} \end{cases}$ $\begin{cases} \text{Coulombintegrale} \\ \text{Austauschintegrale} \end{cases}$

die gleichen Radialanteilen, aber verschiedenen Winkel- und Spinfunktionen zuzuordnen sind.

Die Integration ist dabei jeweils über Orts- und Spinvariable erstreckt.

Es werden jetzt die $c^*_{i\alpha}$ variiert. Dabei ist zu beachten, daß $c^*_{i\alpha}$ auch in der eckigen Klammer für $j=i$ und $\varrho=\alpha$ auftritt. Diese Größe soll aber bei der Variation von $c^*_{i\alpha}$ nicht berücksichtigt werden (entsprechend der Herkunft von Gl.(114) aus Gl.(84)).

Die Variation nach den $c^*_{i\alpha}$ (d.h. Differentiation nach $c^*_{i\alpha}$) liefert das folgende Gleichungssystem

$$\sum_{\beta}^{X'} \Big[(\alpha|h|\beta) + \sum_{j,k}^{M'} \sum_{\varrho,\sigma}^{X'} c^*_{j\varrho} \beta_{jk} c_{k\sigma} \Big\{ (\alpha\varrho|g|\beta\sigma) - (\alpha\varrho|g|\sigma\beta)' \Big\} \Big] \overset{c_{i\beta}}{=} \varepsilon_i c_{i\alpha} \qquad (115)$$

$(\alpha = 1, \ldots X')$

In Analogie zu Roothaan (vgl. [R2], ferner [L3]) führen wir eine verallgemeinerte "Bindungsordnungsmatrix" ein:

$$P_{\varrho\sigma} = \sum_{j,k} c^*_{j\varrho} \beta_{jk} c_{k\sigma} \qquad (115a)$$

und weiterhin[1]

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{\varrho,\sigma} P_{\varrho\sigma} (\alpha\varrho|g|\beta\sigma) \qquad (115b)$$

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{\varrho,\sigma} P_{\varrho\sigma} (\alpha\varrho|g|\sigma\beta)' \qquad (115c)$$

$$H_{\alpha\beta} = (\alpha|h|\beta) \qquad (115d)$$

---

[1] Man beachte, daß aufgrund des Pauli-Prinzips in der Summe (115) $j = i$ eine Sonderstellung einnimmt (Für ganzzahlige Besetzungszahlen steht im Energieausdruck statt $n_i \cdot n_j$ die Größe $\binom{n_i}{2}$). Diese Abhängigkeit der Bindungsordnungsmatrix vom variierten Orbital ψ_i wird erst auf S.140 durch Einführung der Größen f_α beseitigt.

Setzt man die Größen (115b,c,d)in Gl.(115)ein, so bekommt man ein quasilineares Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten $c_{i\alpha}$

$$\boxed{\sum_{\beta}\left[H_{\alpha\beta}+(J_{\alpha\beta}-K_{\alpha\beta})\right]c_{i\beta}=\varepsilon_i c_{i\alpha}\quad(\alpha=1,..X'\,|\,i=1,...M')} \tag{116}$$

Das System (116) läßt sich nur iterativ lösen.Dazu geht man von einer geratenen Lösung $c_{i\alpha}^{(0)}$ $(i=1,.....M'\,|\,\alpha=1,.....X')$aus,berechnet nach (115a) die verallgemeinerte "Bindungsordnungsmatrix",mit dieser nach (115b,c) die Matrixelemente $J_{\alpha\beta}$ und $K_{\alpha\beta}$,ebenso nach (115d) $H_{\alpha\beta}$ und setzt sie in Gl.(116) ein.Die Nullstellen der Säkulardeterminante in Gl.(116) liefern die Eigenwerte $\varepsilon_i^{(1)}$ und diese eine neue Lösung $c_{i\alpha}^{(1)}$ .Diese setzt man wiederum in Gl. (115a) ein usw. (Mikroiterationen im Sinne von S. 33)

Besonders einfach werden die Gleichungen (116),wenn man die folgende Näherung einführen kann:Es werden alle Integrale vernachlässigt,die mehr als zwei zueinander orthogonale Basisorbitale enthalten.Diese Integrale sind für Moleküle deswegen sehr klein, weil die ξ_α orthonormiert angenommen wurden,merkliche Beiträge zu einem Integral $(\alpha\beta|g|\gamma\delta)$ aber nur dann zu erwarten sind, wenn $\xi_\alpha, \xi_\beta, \xi_\gamma, \xi_\delta$ in gleichen Teilen des Raumes von Null verschieden sind.Mit der obigen Näherung ist

$$J_{\alpha\alpha}=P_{\alpha\alpha}(\alpha\alpha|g|\alpha\alpha)+\sum_{\varrho}P_{\varrho\varrho}(\alpha\varrho|g|\alpha\varrho)+\sum_{\varrho}P_{\alpha\varrho}(\alpha\alpha|g|\alpha\varrho)+\sum_{\varrho}P_{\varrho\alpha}(\alpha\varrho|g|\alpha\alpha) \tag{117a}$$

$$K_{\alpha\alpha}=P_{\alpha\alpha}(\alpha\alpha|g|\alpha\alpha)'+\sum_{\varrho}P_{\varrho\varrho}(\alpha\varrho|g|\varrho\alpha)'+\sum_{\varrho}P_{\alpha\varrho}(\alpha\alpha|g|\varrho\alpha)'+\sum_{\varrho}P_{\varrho\alpha}(\alpha\varrho|g|\alpha\alpha)' \tag{117b}$$

$$J_{\alpha\beta}=P_{\alpha\beta}(\alpha\alpha|g|\beta\beta)+P_{\beta\alpha}(\alpha\beta|g|\beta\alpha)+P_{\alpha\alpha}(\alpha\alpha|g|\beta\alpha)+P_{\beta\beta}(\alpha\beta|g|\beta\beta) \tag{117c}$$

$$K_{\alpha\beta}=P_{\alpha\beta}(\alpha\alpha|g|\beta\beta)'+P_{\beta\alpha}(\alpha\beta|g|\alpha\beta)'+P_{\alpha\alpha}(\alpha\alpha|g|\alpha\beta)'+P_{\beta\beta}(\alpha\beta|g|\beta\beta)' \tag{117d}$$

Für Atome ist(im Gegensatz zu Molekülen)die diesen Gleichungen zugrunde liegende Näherung schlecht,da in den vernachlässigten Integralen die Abschirmung des Kerns durch die anderen Elektronen enthalten ist.Man kann aber trotzdem die Gleichungen(117a-d)

beibehalten, wenn man nämlich die vernachlässigten Terme als Korrekturen zu den Einelektronen-Integralen $(\alpha|h|\beta)$ schlägt. (Abkürzung: $(\alpha|h|\beta)'$). Die Näherung besteht dann darin, daß in den "vernachlässigten" Termen die Bindungsordnungsmatrix $\mathbb{P}=(P_{\alpha\beta})$ konstant gehalten und lediglich in den Größen $J_{\alpha\alpha}$, $J_{\alpha\beta}$, $K_{\alpha\alpha}$, $K_{\alpha\beta}$ bei jedem Iterationsschritt geändert wird. Diese Näherung hat den praktisch wichtigen Vorteil, daß diejenigen Integrale, die drei und vier zueinander orthogonale Orbitale enthalten, deren Zahl also mit der dritten und vierten Potenz der Gesamtzahl der Basisorbitale ansteigt, keinen Speicherplatz benötigen. Sollte die soeben beschriebene Näherung noch zu schlecht sein, so können die errechneten SCF-Orbitale als Basis einer zweiten SCF-Rechnung dienen. Man hat dabei vor dem Start dieses zweiten Zyklus noch die Möglichkeit, auch nicht-lineare Parameter (z.B. die im letzten Abschnitt behandelten Skalenfaktoren) zu ändern.

Im folgenden soll der Spezialfall betrachtet werden, daß die Dimensionen M' und X' (und damit auch M und X) übereinstimmen. In diesem Fall ist die durch die Koeffizienten $c_{i\alpha}$ vermittelte Basistransformation eine unitäre Transformation. Geht man dann von Gl.(83) anstelle von Gl.(84) aus und führt eine unitäre Transformation der ξ_α dergestalt durch, daß die Matrix $\mathbb{L}=(L_{\alpha\beta})$, definiert durch

$$L_{\alpha\alpha} = (\alpha|h|\alpha) + \beta_{\alpha\alpha}\left\{(\alpha\alpha|g|\alpha\alpha) - (\alpha\alpha|g|\alpha\alpha)'\right\} + \sum_{\varrho}\beta_{\varrho\varrho}\left\{(\alpha\varrho|g|\alpha\varrho) - (\alpha\varrho|g|\varrho\alpha)'\right\}$$

$$L_{\alpha\beta} = (\alpha|h|\beta)' + \beta_{\alpha\alpha}\left\{(\alpha\alpha|g|\beta\alpha) - (\alpha\alpha|g|\alpha\beta)'\right\} + \beta_{\beta\beta}\left\{(\alpha\beta|g|\beta\beta) - (\alpha\beta|g|\beta\beta)'\right\}$$

auf Diagonalgestalt gebracht ist, ist der so gewonnene Satz der ξ_α Lösung von (116).

Der Beweis ist sehr einfach:

Setzt man nämlich die angenommene Lösung in Gl.(115a) ein, so bleibt von der Summe nur ein Glied übrig, nämlich

$$P_{\varrho\sigma} = \beta_{\varrho\varrho}\cdot\delta_{\varrho\sigma}$$

Setzt man diese Beziehung in die Gleichungen (117a-d) ein, so sind die Matrixelemente von (116) mit den oben definierten Grössen $L_{\alpha\beta}$ identisch. Diese Matrix besitzt aber laut Voraussetzung Diagonalgestalt, so daß die Lösungen von (116) die Einheitsmatrix mit den Eigenwerten $\varepsilon_\alpha = L_{\alpha\alpha}$ ist. In diesem Fall ist die in den $(\alpha|h|\beta)'$ berücksichtigte Abschirmung exakt gültig. Die Diagonalisierung der Matrix $\mathbb{L}$ hat aber den praktischen Nachteil, daß die Lösungsvektoren bereits in der Definition der Ein-und Zweielektronenintegrale enthalten sind. Um dieser Schwierigkeit Herr zu werden, kann man sich ein Iterationsverfahren wie folgt denken:

a) Man geht von einem Satz von Basisorbitalen aus und berechnet die Ein-und Zweielektronenintegrale und mit ihnen die Matrix der Lagrange-Parameter.

b) Man diagonalisiert die Matrix $\mathbb{L}$ und gewinnt so einen neuen Satz von Basisorbitalen. Mit diesem Satz wiederholt man die Schritte a) und b), bis Selbstkonsistenz erreicht ist.

Es zeigte sich aber, daß in praxi dieses Iterationsverfahren nur sehr langsam konvergiert, ja in den meisten Fällen sogar oszilliert oder divergiert.

Das Verfahren konvergiert jedoch dann, wenn man von einem <u>festen</u> Satz von Basisorbitalen ausgeht und die Diagonalisierung nach dem eben beschriebenen analytischen Verfahren vornimmt. In diesem Fall sind Einteilchen-Dichtematrix $\mathbb{B}=(\beta_{ik})$ und verallgemeinerte Bindungsordnungsmatrix $\mathbb{P}=(P_{\alpha\beta})$ sowie die Matrix der Lagrange-Parameter $\mathbb{\Lambda}=(\lambda_{ik})$ und die verallgemeinerte Fock-Matrix $\mathbb{L}=(L_{\alpha\beta})$ nicht mehr identisch, sondern unterscheiden sich durch eine Ähnlichkeitstransformation:

$$\mathbb{P} = \mathbb{C}^{+}\mathbb{B}\mathbb{C}$$

$$\mathbb{L} = \mathbb{C}^{+}\mathbb{\Lambda}\mathbb{C}$$

Diese Beziehungen gelten zwar allgemeiner,sind aber,wie ja auch vorausgesetzt wurde, nur im Falle M = X Ähnlichkeitstransformationen.Es erhebt sich die Frage:Worin besteht bei einer unitären Transformation von Orbitalen die Optimisierung für die Konfigurationswechselwirkung?

Nimmt man alle $\binom{M}{N}$ Slaterdeterminanten in den Ansatz (22) auf,so liefert eine unitäre Transformation der Basisorbitale in der Tat keine Verbesserung der Gesamtenergie.Der Vorteil der Gl. (115) liegt dann lediglich darin, daß durch die Diagonalisierung der Matrix $\mathbb{L}$ das Säkularproblem vereinfacht wird.Analog dem Brillouin-Theorem bei den Hartree-Fock-Gleichungen geben dann nämlich die einfach angeregten Konfigurationen praktisch keinen Beitrag zur Konfigurationswechselwirkung.

Die Zahl der möglichen Slaterdeterminanten ist jedoch i.a. so groß,daß man daran interessiert ist, sie möglichst einzuschränken.Über die Faktorisierung des Gesamtproblems nach Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{L}}^2, \hat{\mathcal{L}}_z$, S^2, S_z wurde bereits an anderer Stelle gesprochen(vgl.Gl.(30b)). Die Frage der Eigenfunktionen dieser Operatoren konnte im Abschnitt 3 eindeutig als innerhalb jeder einzelnen AO-Konfiguration lösbar beantwortet werden.Sie ist speziell unabhängig davon, mit welchem Gewicht die einzelnen AO-Konfigurationen in den CI-Ansatz (22) eingehen.Da sämtliche Ableitungen auf dem Variationsprinzip beruhen,bedeutet es nur eine Erhöhung der Gesamtenergie, wenn gewisse Optimisierungsmöglichkeiten (z.B.durch Nullsetzen bestimmter CI-Koeffizienten) nicht ausgenutzt werden.

Wenn aber bestimmte CI-Koeffizienten gleich Null gesetzt werden, so ist der Energie-Erwartungswert W des Systems nicht mehr invariant gegenüber unitären Transformationen der Basisorbitale.

Um in einem solchen Fall zu einer Minimallösung der Gesamtenergie zu gelangen, geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man mit einer Einkonfigurationsrechnung beginnt und dieser die β_{ii} entnimmt,dann das System (116) mit den Näherungen(117) löst und anschließend eine Permutation der β_{ii} vornimmt,so daß der Energie-Ausdruck Gl.(109) zum Minimum wird.Es hat sich dabei gezeigt,daß es i.a. genügt,die Eigenwerte der Matrix $\mathbb{L}$ der Grösse nach zu ordnen.

Doch damit sind wir bereits mitten in Problemen der Numerik. Diese sind genauer in den Anhängen I und II behandelt worden.

V. NUMERISCHE ERGEBNISSE

1.Ergebnisse

Der wesentliche Schritt für die tatsächliche Berechnung von Atomzuständen war die Entwicklung der Hartree-Fock-Methode (s.S.30).Mit Hilfe des Roothaan-Formalismus [R2-4] sind bislang die SCF-Energien für die Atome und Ionen der ersten Hälfte des periodischen Systems berechnet und von Clementi [C4a] tabelliert worden.Damit war ein vorläufiger Abschluß gefunden.
In den letzten Monaten sind jedoch mit Hilfe der parallel zu der in dieser Arbeit entwickelten "Multi-Configuration"-SCF-Methode (s.S.36) erneut Atomrechnungen durchgeführt worden.So liegen nach der ursprünglichen Zweikonfigurationsmethode von Veillard [V3] Rechnungen für die Grundzustände vom Beryllium,Bor und Kohlenstoff,für den tiefsten ^2P_u vom Stickstoff und den tiefsten ^1S_g vom Sauerstoff vor.In diesem Jahr kam dazu eine Rechnung für die Terme aus der Grundkonfiguration vom Kohlenstoff [B0] und eine äußerst genaue CI-Rechnung für den Grundzustand des Boratoms [S0] (187 Konfigurationen!) Sehr genaue Rechnungen sind auch von Nesbet [N5a] für die Grundzustände des Berylliums und Neons durchgeführt worden.Erstere wurde von Kelly [K1a] bestätigt.Diese Rechnungen erreichen fast spektroskopische Genauigkeit.
Zusammenfassend kann gesagt werden,daß genauere Rechnungen an Atomen (Hartree-Fock und besser) bislang lediglich für Terme vorliegen,die der Grundkonfiguration entspringen.Sehr genaue Rechnungen existieren lediglich für den Grundzustand.Mit diesem Zahlenmaterial ist es aber nicht möglich,Anregungsenergien,die ja allein spektroskopisch zugänglich sind, zu berechnen.
Bei unseren eigenen Rechnungen wurde speziell versucht

a) die Energien der aus der Grundkonfiguration entspringenden Terme für jedes einzelne Atom besser als mit der Hartree-Fock-Methode abzuschätzen.

b) die Energien der Terme aus den AO-Konfigurationen zu bestimmen die durch einfache oder doppelte Substitution s→p aus der Grundkonfiguration entstehen.

c)durch Vergleich von a) und b) Anregungsenergien zu gewinnen und diese mit den experimentell bestimmten zu vergleichen.

Es ergab sich dabei,daß selbst bei einer relativ ungenauen Bestimmung des Grundzustandes (hervorgerufen durch eine kleine Zahl von Basisorbitalen und eine starke Beschränkung der zur Konfigurationswechselwirkung zugelassenen Konfigurationen) die Anregungsenergien z.T. von den experimentell bestimmten um weniger als 1% abwichen. Das lag daran,daß für den unteren und oberen Zustand ähnliche Vernachlässigungen vorgenommen wurden, so daß sich die Fehler großenteils wegheben.Das wird bereits sehr deutlich an unseren Rechnungen am Berylliumatom.

In Tab.I bis VI sind zunächst die von uns berechneten Gesamtenergien für Atomzustände vom Beryllium bis zum Fluor zusammengestellt und mit anderen Rechnungen sowie mit den aus den Ionisierungsspannungen gewonnenen experimentellen Werten(vgl.S.5).verglichen worden.Anschließend werden in Tab.VII bis XII die von uns berechneten Anregungsenergien (für die es keine gleichwertigen Vergleichsrechnungen gibt)mit den experimentell gefundenen verglichen.

Da die Zahl der Basisorbitale X gleich der Zahl der Atomorbitale M gewählt wurde(vgl.Kap.IV 5),war es uns möglich,bei unseren Rechnungen mit nur einer Makroiteration im Sinne von S.34 auszukommen.

Generell muß noch etwas zum Vergleich der Spalten 2 und 3 in den folgenden Tabellen gesagt werden:

Die Hartree-Fock-Energien (Spalte 3) sind nicht mit unseren Einkonfigurationsenergien (Spalte 2) identisch, sondern unterscheiden sich z.T. erheblich. Man vergleiche etwa in Tabelle III die Werte für den ^3P_g-Grundzustand! Das liegt daran, daß die Hartree-Fock-Energie die tiefste Energie ist, die man für eine Einkonfigurationsrechnung erreichen kann, daß aber (vgl. S. 54) die Hartree-Fock-Orbitale nicht optimal im Sinne einer CIVO-Rechnung sind. So führt in dem genannten Kohlenstoff-Beispiel eine Basis, bei der die Einkonfigurationsrechnung eine Energie von -37.67511 ergibt, zu einer tieferen Energie als eine andere Basis, bei der die Einkonfigurationsrechnung bereits zu einer Energie von -37.68512 führt.

Solche in den Tabellen als "beste" Einkonfigurationsrechnungen bezeichnete Vergleichsrechnungen sind aber von uns nur für einige Terme vorgenommen worden. Bei ihnen sind Abweichungen von den Hartree-Fock-Energien im wesentlichen nur der Verwendung einer kleineren Basis zuzuschreiben.

Atomare Gesamtenergien

(Energien in atomaren Einheiten, 1 a.E. = 27, 19 eV)

Tabelle I Beryllium

^1S_g-Grundzustand

Uns. Einkonf.Rechn.:	- 14.572o5	
Hartree-Fock [C4a]:	- 14.573o2	
CIVO (5 s-Fkt.):	- 14.58181	
s-Limit (Weiss, 22 Konf.)	- 14.5911o	[W4]
Zwei-Konf.-SCF:	- 14.6155o	[V4]
Boys (7 Konf.):	- 14.637	[B9a]
Jutsis (3 Konf.):	- 14.642	[J5]
S+P(Weiss, 42 Konf.):	- 14.65722	[W4]
Watson (37 Konf.):	- 14.6574o	[W1]
S+P+D (Weiss, 51 Konf.):	- 14.66o39	[W4]
S+P+D+F (Weiss, 55 Konf.):	- 14.66o9o	[W4]
Bethe-Goldstone:		
Kelly:	- 14.665o	[K1a]
Nesbet:	- 14.6651	[N5a]
Exakt nicht-relativistisch:	- 14.66745	
Experimentell:	- 14.66927	

Angeregte Zustände:

	Einkonf.	CIVO	Exp.
$1s^2 2s2p\ {}^1P_u$	-14.37693	-14.38591	-14.47532
$1s^2 2s2p\ {}^3P_u$	-14.5o972	-14.51736	-14.56911
$1s^2 2p^2\ {}^1S_g$	-14.25165	-14.27o94	-14.34348
$\quad\quad {}^3P_g$	-14.33512	-14.34621	-14.39726
$\quad\quad {}^1D_g$	-14.3o173	-14.31498	-14.41213

Tabelle II Bor

^2P_u-Grundzustand

Uns. Einkonf.Rechn:	- 24.52335	
Uns. "beste" Einkonf. Rechn.	- 24.52628	
Hartree-Fock:	- 24.529o5	[C4a]
CIVO:	- 24.54495	
Zwei-Konf.-SCF:	- 24.56oo4	[V4]
Schaefer-Harris		[So]
5 Konfig.	- 24.6o8469	
91 Konfig.	- 24.637839	
"volle "CI 2. Ordnung (165 Konf.)	- 24.6367o7	
"beste" CI (187 Konf.)	- 24.639194	
Exakt nicht-relativistisch:	- 24.654	
Experimentell	- 24.65926	

Angeregte Zustände:

		Einkonf.	CIVO	Exp.
^4P_g $1s^2 2s 2p^2$		-24.447o9	-24.45857	-24.528o2
^2D_g		-24.3o854	-24.32255	-24.44124
^2S_g		-24.2389o	-24.26o13	-24.36969
	"beste"	-24.23952		
^2P_g		-24.17o76	-24.1834o	-24.32876
	"beste"	-24.17154		
^4S_u $1s^2 2p^3$		-24.1185o	-24.15193	-24.22215
	"beste"	-24.1247o		
^2D_u		-24.o57o2	-24.o8o5o	-24.? Kontinuum
^2P_u		-24.o1189	-24.o3997	"

Tabelle III Kohlenstoff

Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 sp^2$

	^3P_g	^1D_g	^1S_g
Uns.Einkonf.Rechn.:	-37.67511	-37.62853	-37.54187
"beste"Einkonf. Rechn.:	-37.68512	-37.62853	-37.54364
Hartree-Fock [C4a]:	-37.68861	-37.63132	-37.54954
CIVO:	-37.69887	-37.64363	-37.56523
Multi-Konf.-SCF [BO]:	-37.		
$1s^2 2s^2 2p^2 + .3p^2 + .3d^2$	-37.697765	-37.644821	-37.585816
$1s^2 2s^2 2p^2 + 1s^2 2p^4$	-37.7o5994	-37.648119	-37.61o368
$1s^2 2s^2 2p^2, .3p^2, .3d^2,$ $1s^2 2p^4$	-37.714845	-37.661163	-37.642993
Experimentell	-37.85684	-37.81o53	-37.75834

Angeregte Zustände:

	Einkonf.	CIVO	Exp.
$1s^2 2s2p^3$ ^5S_u	-37.58676	-37.6o352	-37.7o326
^3D_u	-37.39o79	-37.41125	-37.56494
^3P_u	-37.33543	-37.35983	-37.514o7
^3S_u	-37.13795	-37.15848	Kontinuum
^1D_u	-37.16687	-37.18955	"
^1P_u	-37.11151	-37.13886	"

Tabelle IV Stickstoff

Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$

	^4S_u	^2D_u	^2P_u
Uns.Einkonf.Rechn.:	-54.38722	-54.28351	-54.21437
Hartree-Fock [C4a]:	-54.4oo91	-54.29615	-54.228o9
CIVO:	-54.4o752	-54.3o75o	-54.24288
Zwei-Konf.-SCF [V4]:	keine Rechn.	keine Rechn.	-54.26282
Experimentell:	-54.61356	-54.52596	-54.48215

Angeregte Zustände:

	Einkonf.	CIVO	Exp.
$1s^2 2s2p^4\ ^4P_g$	-53.97463	-54.o1438	-54.21197
^2D_g	-53.77o59	-53.8o822	Kontinuum
^2S_g	-53.66824	-53.715o6	"
^2P_g	-53.56716	-53.61355	"

Tabelle V Sauerstoff

Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$

	^3P_g	^1D_g	^1S_g
Uns.Einkonf.Rechn.:	-74.79673	-74.71715	-74.59777
Hartree-Fock [C4a]:	-74.8o936	-74.72921	-74.61o96
CIVO:	-74.8416o	-74.76o54	-74.64o34
Zwei-Konf.-SCF [V4]:	keine Rechn.	keine Rechn.	-74.664427

Angeregte Zustände:

	Einkonf.	CIVO	Exp.
$1s^2 2s2p^5\ ^3P_u$	-74.17224	-74.21994	-74.53728
^1P_u	-73.85827	-73.91o98	[-74.2978o]

Tabelle VI Fluor

	Einkonf.	Hartree-Fock	CIVO	Exp.
$1s^2 2s^2 2p^5\ ^2P_u$	-99.39o43	-99.4o928	-99.446o8	-99.8o
$1s^2 2s 2p^6\ ^2S_g$	-98.51624	keine Rechn.	-98.6o37o	Kontin.

Vergleich experimenteller Daten mit unseren Rechnungen.
(Energien in atomaren Einheiten)

Tabelle VII Beryllium

Singulettsystem

	Exp.	Ber.	Diff.
$1s^2 2s^2\ ^1S_g$	o	o	-
$1s^2 2s 2p\ ^1P_u$	o.19395	o.19556	-o.oo161
$1s^2 2p^2\ ^1D_g$	o.26488	o.25875	+o.oo613
^1S_g	o.32579	o.31o53	+o.o1526

Triplettsystem

$1s^2 2s 2p\ ^3P_u$	o	o	-
$1s^2 2p^2\ ^3P_g$	o.17185	o.17115	+o.ooo7o
$^3P_u - {}^1S_g$	o.1oo16	o.o6411	+o.o36o5

Spektroskopische Übergänge:

$^1P_u \longleftarrow {}^1S_g$, $^1D_g \longleftarrow {}^1P_u$, $^1S_g \longleftarrow {}^1P_u$, $^3P_g \longleftarrow {}^3P_u$

Tabelle VIII Bor

Dublettsystem

		Exp.	Ber.	Diff.
$1s^2 2s^2 2p$	^2P_u	o	o	-
$1s^2 2s 2p^2$	^2D_g	o.218o2	o.2224o	-o.oo438
	^2S_g	o.28957	o.28482	+o.oo485
	^2P_g	o.33o5o	o.36155	-o.o3lo5
$1s^2 2p^3$	^2D_u	Kont.	o.46445	
	^2P_u	"	o.51498	
Quartettsystem				
$1s^2 2s 2p^2$	^4P_g	o	o	-
$1s^2 2p^3$	^4S_u	o.3o587	o.3o664	-o.oo077
^4P_g - ^2P_u		o.13124	o.o8638	+o.o4486

Beobachtete spektroskopische Übergänge:

$^2D_g \longleftarrow {}^2P_u$, $^2S_g \longleftarrow {}^2P_u$, $^2P_g \longleftarrow {}^2P_u$, $^4S_u \longleftarrow {}^4P_g$

Nicht beobachtet:

$^2D_u \longleftarrow {}^2P_g$, $^2D_u \longleftarrow {}^2D_g$, $^2P_u \longleftarrow {}^2P_g$, $^2P_u \longleftarrow {}^2S_g$, $^2P_u \longleftarrow {}^2D_g$

(^2P_u v.$1s^2 2p^3$)

Tabelle IX Kohlenstoff

Singulettsystem		Exp.	Ber.	Diff.
$1s^2 2s^2 2p^2$	^1D_g	o	o	-
	^1S_g	o.o5219	o.o7853	-o.o2634
$1s^2 2s2p^3$	^1D_u	Kont.	o.4548	-
	^1P_u	"	o.5o477	-
Triplettsystem				
$1s^2 2s^2 2p^2$	^3P_g	o	o	-
$1s^2 2s2p^3$	^3D_u	o.2919o	o.28762	+ o.oo428
	^3P_u	o.34277	o.339o4	+ o.oo373
	^3S_u	Kont.	o.54o39	-
$^1D_g - {}^3P_g$		o.o4631	o.o5524	-o.oo893
$^5S_u - {}^3P_g$		o.15358	o.o9535	o.o5823

Beobachtete spektroskopische Übergänge:

$^3D_u \longleftarrow {}^3P_g$, $^3P_u \longleftarrow {}^3P_g$

Nicht beobachtet:

$^1D_u \longleftarrow {}^1D_g$, $^1P_u \longleftarrow {}^1D_g$, $^1P_u \longleftarrow {}^1S_g$, $^3S_u \longleftarrow {}^3P_g$

Tabelle X Stickstoff

Dublettsystem		Exp.	Ber.	Diff.
$1s^2 2s^2 2p^3$	^2D_u	o	o	-
	^2P_u	o.o4381	o.o6462	-o.o2o81
$1s^2 2s 2p^4$	^2D_g	Kont.	o.49928	-
	^2S_g	"	o.59244	-
	^2P_g	"	o.69395	-
Quartettsystem				
$1s^2 2s^2 2p^3$	^4S_u	o	o	-
$1s^2 2s 2p^4$	^4P_g	o.4o159	o.39314	o.oo845
$^2D_u - {}^4S_u$		o.o876o	o.1ooo2	-o.o1242

Beobachtete spektroskopische Übergänge: $^4P_g \longleftarrow {}^4S_u$

Nicht beobachtet: $^2D_g \longleftarrow {}^2D_u$, $^2P_g \longleftarrow {}^2D_u$; ^2D_g, ^2S_g, $^2P_g \longleftarrow {}^2P_u$

Tabelle XI Sauerstoff

Singulettsystem		Exp.	Ber.	Diff.
$1s^2 2s^2 2p^4$	^1D_g	o	o	-
	^1S_g	o.o8168	o.12o2o	o.o3852
$1s^2 2s 2p^5$	^1P_u	[o.74269]	o.84956	[-o.1o787]
Triplettsystem				
$1s^2 2s^2 2p^4$	^3P_g	o	o	-
$1s^2 2s 2p^5$	^3P_u	o.57516	o.62166	-o.o4650
$^1D_g - {}^3P_g$		o.o7195	o.o8106	-o.oo911

Tabelle XII Fluor

Dublettsystem

	Exp.	Ber.	Diff.
$1s^2 2s^2 2p^5\ {}^2P_u$	o	o	0
$1s^2 2s 2p^6\ {}^2S_g$	Kont.	o.84238	–

Kein beobachteter spektroskopischer Übergang korreliert mit diesem Übergang ${}^2S_g \longleftarrow {}^2P_u$.

2.Diskussion der Ergebnisse

a) Beryllium

Die von uns erzielten Energiewerte im Vergleich mit anderen Rechnungen und dem Experiment sind in Tabelle I und VII zusammengestellt.Es fällt dabei folgendes auf:

1)Die Energie des Grundzustandes der CIVO-Rechnung ist verhältnismäßig schlecht.Das liegt daran,daß wir in diesem Fall lediglich mit 5 s-Orbitalen als Basis arbeiteten,also oberhalb des von Weiss angegebenen s-Limits[1] bleiben.Wie die Rechnungen von Veillard und Clementi[V4] zeigen, ist der Hauptbeitrag für die CI-Rechnung aus der AO-Konfiguration $1s^2 2p^2$ zu erwarten.Aus dieser entspringen die drei Terme $^1S_g, ^3P_g, ^1D_g$.Damit unsere Rechnungen auch für den ^1S_g-Term dem Variationsprinzip gehorchen,ist nach Kap.IV 2 zu fordern, daß für die beiden ^1S_g-Terme eine Kompromißbasis gewählt werden muß.Diese Basis aber ist für die beiden anderen Terme ^3P_g und ^1D_g sicher nicht optimal.Um aber auch über diese Terme vernünftige Aussagen machen zu können,zum anderen aber für alle drei Terme dieselbe Basis beizubehalten,ist das Matrixelement zwischen den Konfigurationen $1s^2 2s^2$ und $1s^2 2p^2$ vernachlässigt worden.Dadurch wird die Energie des Grundzustandes zu hoch(im Vergleich mit anderen Rechnungen).Aus dem gleichen Grunde wird der Abstand der beiden ^1S_g-Terme (vgl.Tab.VII)gegenüber dem experimentellen Wert zu klein.

---

[1] d.h.die Energie,die man durch eine CI-Rechnung erreichen kann, die nur s-Orbitale als Basisorbitale benutzt.

2) Die CIVO-Rechnung ergibt,daß der erste ^1D_g-Term um 0,03123 a.E.oberhalb des ersten ^3P_g-Terms liegt.Das Experiment ergibt jedoch, daß umgekehrt der ^3P_g-Term um 0,01487 a.E.oberhalb des ^1D_g-Terms. liegt.Das rührt daher,daß die in unserer Rechnung nicht berücksichtigte AO-Konfiguration $1s^2 2s3d$ so stark stört,daß eine Umkehrung in der Reihenfolge der Terme eintritt.

3)Obwohl für die Anregungsenergien in Tabelle VII kleine Differenzen großer Zahlen benötigt werden, sind diese Größen z.T.sehr genau. Das gilt beim Beryllium besonders für den Triplett-Übergang.Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß die Abweichungen in den Absolutenergien,die durch die Winkel-Korrelation des inneren Paares herrühren,sich bei der Anregung kaum ändern und sich daher bei der Differenzbildung herausheben.

4) Die größten Abweichungen liegen bei den Interkombinationsdifferenzen,also beim Beryllium zwischen den Tripletts und Singuletts vor.Das liegt daran,daß sich die Korrelation für diese Multipletts doch stärker unterscheidet als bei Zuständen gleicher Multiplizität.

Es sind ferner für einen charakteristischen Satz von Basisorbitalen die Atomorbitale für die einzelnen Konfigurationen bestimmt und in Tab. XIII miteinander verglichen worden.

Tab.XIII Die Atomorbitale einer CIVO-Rechnung für das Beryllium-Atom

Konfigurat.		$1s^2 2s^2$		$1s^2 2s2p$		$1s^2 2p^2$	
Orbitale Ψ_i	ζ_i	1s	2s	1s	2s	1s	2s
ε_s		-4.73226	-o.3o987	-4.77452	-o.37327	-4.81529	-o.o8452
(1s)	3.47o3	o.944o2	-o.21852	o.93652	-o.23423	o.93o9o	-o.167o4
(2s)	o.975o	-o.o4521	o.76756	-o.o3423	1.o1421	-o.o2764	-o.o83o3
(1s')	6.3681	o.o5914	o.oo868	o.o6866	o.oo875	o.o749o	-o.oo366
(2s')	o.76oo	o.o2395	o.22389	o.o1785	-o.o3425	o.o1496	o.95133
(3s)	2.oooo	o.o3437	o.o4338	o.o263o	o.o5o45	o.o2319	o.18317
ε_p		o.o5117		-o.2o545		-o.2o8o3	
(2p)	1.o6oo			-o.4544o		-o.23344	
(2p')	o.78oo			1.27oo5		1.o9193	
(2p'')	1.735o			o.18214		o.17357	
(3p)	2.oooo			o.o3667		o.o1o54	
		λ_s = 1.o2129		λ_s=1.o1214 λ_p=1.o7146		λ_s=1.oo798 λ_p=1.o3853	
Einkonf.		^1S_g:-14.57122		^1P_u:-14.37693 ^3P_u:-14.5o741		^1S_g:-14.25165 ^3P_g:-14.33512 ^1D_g:-14.3o173	
CIVO		^1S_g:-14.58147		^1P_u:-14.38591 ^3P_u:-14.516o7		^1S_g:-14.27o94 ^3P_g:-14.34621 ^1D_g:-14.31498	

Es lassen sich folgende Feststellungen treffen:

a)die Orbitalenergie ε_s der inneren Elektronen sinkt mit erhöhtem p-Gehalt,was auf eine höhere elektrostatische Wechselwirkung mit dem Kern hinweist.Darauf deutet auch hin,daß der mittlere Kernabstand

dieser Elektronen abnimmt.
b) die Orbitalenergie des äußeren s-Elektrons erreicht ihr Minimum bei der mittleren Konfiguration, da hier die Elektronenwechselwirkung am geringsten ist
c) die Orbitalenergie des ersten besetzten p-Orbitals ist relativ unempfindlich gegenüber der Besetzungszahl

Der Vollständigkeit halber sei gesagt, daß die auf S.97 (in Tab.I) angegebenen Energien für $^1S_g(1s^2 2s^2)$ und $^3P_u(1s^2 2s2p)$ mit einem etwas anderen Verhältnis der ζ-Werte gewonnen wurden, doch lassen sich daraus keine weiteren Rückschlüsse auf den Atomaufbau ziehen. Jedoch sind die Populationsanalysen für das in der letzten Tabelle gebrachte Beispiel instruktiv. Man findet:

Tab.XIV Populationsanalyse für den ^1S_g-Grundzustand des Beryllium-Atoms

^1S_g	ε_i	$\langle i\|h\|i\rangle$	$\langle i\|t\|i\rangle$	ν_i	Energiesumme
1s	-4.73291	-7.94303	6.77617	1.99956	-12.67314
2s	-0.31032	-1.58606	0.50944	1.99592	-14.56565
s_{III}	0.12745	-0.73041	0.29479	0.00274	-14.56647
s_{IV}	0.82118	-0.99134	1.97922	0.00142	-14.56659
s_V	17.95341	12.76108	39.11178	0.00036	-14.56094

Durch die Konfigurationswechselwirkung erniedrigen sich die Orbitalenergien, während sich der Energieausdruck (A.2.10) gegenüber der Einkonfigurationsenergie erhöht, die Gesamtenergie (93a) dagegen erniedrigt. Dieser Effekt ist bei allen CIVO-Rechnungen zu beobachten und ist ein Ausdruck dafür, daß die Näherungen (88) und (53) nicht mehr gültig sind, drücken also einen Effekt der Zweiteilchen-Dichte-

matrix aus.

Für die Terme ^1P_u und ^3P_u findet man entsprechend:

Tab.XV Populationsanalyse für den tiefsten ^1P_u und ^3P_u Term des Beryllium-Atoms

	ε_i ^1P_u	ε_i ^3P_u	$\nu_i[^1P_u]$	$\nu_i[^3P_u]$	Energiesumme ^1P_u	Energiesumme ^3P_u
1s	-4.77508	-4.77480	1.99955	1.99955	-12.71373	-12.71345
2s	-0.37347	-0.37333	0.99999	1.00000	-13.71869	-13.71833
s_{III}	0.12122	0.12132	0.00001	0.00000	-13.71869	-13.71833
s_{IV}	0.78822	0.78841	0.00006	0.00007	-13.71869	-13.71834
s_V	17.42349	17.42377	0.00038	0.00038	-13.71300	-13.71263
2p	-0.20443	-0.20518	0.99540	0.99876	-14.46292	-14.46545
p_{II}	0.24467	0.24542	0.00459	0.00123	-14.46435	-14.46583
p_{III}	1.03876	1.03898	0.00001	0.00001	-14.46435	-14.46583
p_{IV}	4.35722	4.35747	0.00000	0.00000	-14.46435	-14.46583

Aus dieser Tabelle kann man folgendes entnehmen:

a) Durch die Optimisierung des Konfigurationsschwerpunkts im Einkonfigurationsteil des Programms wird der ^1P_u-Term benachteiligt. Daher ist nach der CI-Rechnung die Besetzungszahl des ersten p-Orbitals kleiner.

b) Besetzungszahlen ν_i und Orbitalenergien ε_i der s-Orbitale sind bei beiden Termen nahezu gleich. Das ist eine Folge der Art der zur Konkurenz zugelassenen Konfigurationen.

c) Die bei der Anregung $^1P_u \longleftarrow {}^1S_g$ benötigte Anregungsenergie erreicht ausnahmsweise fast den experimentellen Wert, wenn man die Differenz der Einkonfigurationsenergien aus der gleichen Rechnung

nimmt.Diese Anregungsenergie setzt sich zusammen aus

Änderung der kinetischen Energie	-0.10145
Kernanziehung	+0.33782
Elektronenwechselwirkung	-0.04208
	+0.19429

b) Bor

Dies ist das schwerste Atom,für das eine genaue CI-Rechnung vorliegt,nämlich in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Schaefer und Harris[SO].Die Autoren benutzten eine Basis von 10 s-Funktionen 7 p-und 4 d-Funktionen und konstruierten daraus entsprechend Gl. (113) durch Linearkombination 6 s-,5 p- und 4 d-Orbitale, aus denen wiederum die Konfigurationen für die CI-Rechnung aufgebaut wurden.Ihre Ergebnisse sind in Tab.II in Spalte 2 enthalten.
Besonders bemerkenswert ist, daß bei einer großen Variationsmöglichkeit der Atomorbitale,wie sie unsere Gleichungen (84) zu einer möglichst effektiven Anwendung erfordern, bereits 5 Konfigurationen ausreichen, um über 60% der Korrelationsenergie zu erhalten. Mögen auch wir in Deutschland bald die Rechenmöglichkeiten der Amerikaner haben!
Unsere CIVO-Rechnungen,wiederum mit fünf s-und vier p-Funktionen, sind ebenfalls in Tab.II angegeben worden.Für die angeregten Konfigurationen sind unsere Rechnungen wiederum die einzig verfügbaren.Die mit diesen Ergebnissen berechneten Termabstände sind in Tab.VIII zusammengefaßt.
Die größte Abweichung liegt beim ^2P_g-Term,der der Konfiguration $1s^2 2s^1 p^2$ entspringt.Das liegt daran,daß dieser Term hoch im Kontinuum liegt,für die Konfigurationswechselwirkung also wesentlich Kontinuumsfunktionen beitragen,zum anderen aber auch die experimentellen Ungenauigkeiten am größten sind.

Am genauesten ist wieder der berechnete Übergang höchster Multiplizität.Die Abweichung des experimentellen vom berechneten Wert beträgt nur o.2% des experimentellen Werts.
Die größte Ungenauigkeit liegt wieder bei der Interkombinationsdifferenz ($^4P_g \longleftarrow {}^2P_u$) vor.Diese war in den Atomtabellen von Charlotte Moore [M7] noch nicht bekannt!

c) Kohlenstoff

Dies ist das leichteste Atom,bei dem aus der Grundkonfiguration mehrere Terme (nämlich $^3P_g, {}^1S_g, {}^1D_g$) entspringen.)
Die Ergebnisse der bisherigen und unserer eigenen Rechnungen sind in Tab.III verglichen.Unsere Rechnungen sind wiederum mit fünf s-und vier p-Funktionen erzielt,wobei sich die Optimisierung auf den Konfigurationsschwerpunkt bezog.Trotzdem sind die Abweichungen der Einkonfigurationsenergien von den Hartree-Fock-Werten relativ gering,am größten natürlich für den ^1S_g-Term.

Wie auch in den vorhergehenden Beispielen wurden in der CIVO-Rechnung keine Doppelanregungen $s^2 \longrightarrow p^2$ zugelassen.Unsere Werte können daher auch nur mit der Rechnung II von Bagus und Moser verglichen werden.Man sieht,daß unsere ^3P-Energie tiefer liegt,die ^1D-Energie etwas höher und die ^1S-Energie mit dem kleinsten Gewicht im Konfigurationsschwerpunkt schon beträchtlich höher.
Betreffs der angeregten Konfigurationen sind unsere Rechnungen zur Zeit wiederum die einzige verfügbaren.Die Anregungsenergien sind in Tab.IX zusammengefaßt.
Dabei müssen folgende Tatsachen berücksichtigt werden:
Der der Konfiguration $1s^2 2s 2p^3$ entspringende ^1P_u-Term liegt bereits erheblich oberhalb der Ionisierungsgrenze von -37.44279.Das hatte zur Folge,daß die Übergänge $^1P_u \longleftarrow {}^1S_g$ und $^1P_u \longleftarrow {}^1D_g$ bislang

nicht beobachtet werden konnten.Dagegen sind die Übergänge vom ^3P_g-Grundzustand zu den aus der Konfiguration $1s^2 2s 2p^3$ entspringenden Termen ^3D_u und ^3P_u bekannt.Zunächst etwas überraschend ist die relativ hohe Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten und berechneten Termabstand $^1D_g - ^1S_g$.Die nicht berücksichtigte Konfiguration $1s^2 2p^4$ wirkt auf beide Terme in gleicher Weise,kann also für die Diskrepanz nicht allein verantwortlich gemacht werden.Das zeigt auch die in Tab.IIIangegebenen Multi-Configuration-SCF-Rechnung.Dagegen gibt die Mischung von $1s^2 2s^2 2p^2$, $1s^2 2s^2 3p^2$ und $1s^2 2s^2 3d^2$ die experimentellen Abstände ziemlich genau wieder.

Der Interkombinationsabstand ($^1D_g \longleftarrow {}^3P_g$) ist beim Kohlenstoff wesentlich kleiner als bei den bisher behandelten Beispielen.
Es sollen nun nicht wie bisher die einzelnen Basisorbitale aufgeführt werden,doch ist ein Vergleich der Orbitalenergien für eine Einkonfigurationsrechnung aufschlußreich.

	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s 2p^3$
1s	-11.34648	-11.39296
2s	-o.7167o	-o.81o88
2p	-o.4o973	-o.39646

Für die Konfiguration $1s^2 2s 2p^3$ ist die Orbitalenergie von 2p nur noch halb so groß wie beim 2s-Orbital.Das hat zur Folge,daß die Terme $^3S, ^1P, ^1D$ bereits im Kontinuum liegen.

d) Stickstoff

Die Ergebnisse sind in Tab.IV zusammengefaßt.Es gibt bislang außer unseren CIVO-Rechnungen nur eine einzige,die über die Hartree-Fock-Methode hinausgeht,nämlich von Veillard[V4] für den ^2P-Term.Daß es für den ^4S-und ^2D-Term keine entsprechende Rechnung gibt,liegt einfach daran, daß diese Terme nicht der doppelt substituierten Konfiguration $1s^2 2p^5$ entspringen. Wegen dieses Störeffekts ist in unsere

Rechnung der Termabstand $^2P_u \longleftarrow {}^2D_u$ recht ungenau.
Wie bei der Diskussion der Orbitalenergien beim Kohlenstoff deutlich wurde,liegen auch beim Stickstoff die Terme, die der einfach substituierten Konfiguration $1s^2 2s 2p^4$ entspringen,durchweg im Kontinuum.Daher kann nur der von uns berechnete $^4P_g \longleftarrow {}^4S_u$-Übergang mit dem Experiment verglichen werden(vgl.Tab.X).

e) Sauerstoff

Hier liegt bislang nur eine Rechnung vor,die über das Hartree-Fock-Modell hinausgeht,nämlich eine Zweikonfigurationsrechnung von Veillard für den ^1S-Term-.
Wie Tab.XI zeigt,liegen die Terme aus der Konfiguration $1s^2 2s 2p^5$ ^1P_u und ^3P_u hoch im Kontinuum und sind experimentell auch nur recht vage bekannt.Die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Anregungsenergien liegen daher in der Größenordnung 10% vom berechneten Wert.

f) Fluor

Zu diesem Atom gibt es bislang keine Rechnung,die über das Hartree-Fock-Modell hinausführt.
Außerdem ist bislang nicht einmal die experimentelle Gesamtenergie genau bekannt.Das liegt daran,daß die Ionisierungsgrenze des achtfach ionisierten Fluors noch nicht gefunden wurde.Der in Tab.VI angegebene experimentelle Wert wurde von uns derart ermittelt,daß die ersten Ionisierungspotentiale sämtlicher bekannten Ionisationsstufen addiert und in atomare Einheiten umgerechnet wurden und um den theoretischen Wert $-Z^2/2 = -40.5$ vermehrt wurde.
Das ist eine rohe Abschätzung,da,wie auch unsere Rechnungen zeigen, die 1s-Elektronen die größte kinetische Energie besitzen und daher für die letzte Ionisierungsstufe nach Kap.I 2 der größte Anteil

relativistischer Korrekturen zu erwarten ist.

g) Schwerere Atome,Ausblick

Das CIVO-Programm wurde selbst noch für Übergangsmetalle ausgetestet.Das war eine besonders schwierige Aufgabe, müssen doch in die Rechnung solche angeregte Konfigurationen aufgenommen werden,aus denen eine Vielzahl von Termen entspringen(vgl.etwa das einfache Beispiel auf S.138).
Leider sind die bislang erzielten Gesamtenergien,verglichen mit Hartree-Fock-Energien,nicht sehr zufriedenstellend.So ergibt z.B. eine CIVO-Rechnung für den Grundzustand des Neons:

		Einkonfig.	CIVO
$1s^2 2s^2 2p^6$	^1S_g	-128.46821	-128.53358

Der Hartree-Fock-Wert beträgt: -128.54701,liegt also noch niedriger als die Energie aus der CIVO-Rechnung.

Ähnliche Erfahrungen wurden u.a. mit Rechnungen beim Natrium,Magnesium,Silicium und Argon erzielt.
Die Ursache liegt daran, daß offenbar noch nicht das optimale Verhältnis der η-Werte in den Basisorbitalen gefunden worden ist und die Hartree-Fock-Rechnungen mit einer höheren Zahl von Basisorbitalen durchgeführt wurden.Den Problemen der Optimisierung der Orbitalexponenten und einer Vergrößerung der Basis ist daher in Zukunft noch mehr Aufmerksamkeit als bisher zu schenken.

Die Rechnungen waren ein Anfang auf dem langen Weg einer theoretischen Berechnung von Atomspektren.Es blieben noch eine Reihe von Ungenauigkeiten offen, die allein aus der starken Einschränkung bei der Wahl der AO-Konfigurationen herrührten.In Zukunft soll das Programm besonders in der Weise erweitert werden, daß auch Anregungen $s^2 \longrightarrow p^2$, $s^2 \longrightarrow d^2$ und $p^2 \longrightarrow d^2$ zugelassen sind.Der Engpaß liegt dabei nicht im Programmtechnischen, sondern allein

im benötigten Speicherplatz und der zur Verfügung stehenden Rechenzeit.

Das aber ist ein Problem,das nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelöst werden kann, sondern allein auf ökonomisch-technischem Gebiet.

Vom Experimentellen her ergeben sich die bereits beim Fluor deutlich gewordenen Schwierigkeiten:Es sind meistens die Spektren der sehr hoch ionisierten Atome, die für eine Absolutbestimmung der Energie unerläßlich sind, nicht bekannt.

Damit ist der Theorie wiederum allein die Aufgabe,Gesamtenergien zu bestimmen, zugewiesen.

LITERATURVERZEICHNIS

[A 1] W.H. Adams
Phys. Rev. 127, 1650 (1962)

[B 0] P.S. Bagus, C.M. Moser
Phys. Rev. 167, 13 (1968)

[B 1] M.I.M. Bernal, S.F. Boys
Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A245, 139 (1952)

[B 2] W.A. Bingel
Z. Naturforschung 9a, 675 (1954)
[B 3] Z. Naturforschung 18a, 1249 (1963)
[B 4] Annalen d. Phys. 7. Folge, Bd. 18, S. 6

[B 5] F.W. Birss, S. Fraga
J. Chem. Phys. 38, 2552 (1963)

[B 6] S.F. Boys
Proc. Roy. Soc. A 200, 542 (1950)
[B 7] Proc. Roy. Soc. A 201, 125 (1950)
[B 8] Proc. Roy. Soc. 206, 489 (1951)
[B 9] Proc. Roy. Soc. 207, 181, 197 (1951)
[B 9a] Proc. Roy. Soc. A 217, 136 (1953)

[B 10] L. Brillouin
Acta Sci. et ind. No. 71 (1933), No. 159 (1934)

[B 11] C. Bunge
Phys. lev. 154, 70 (1967)

[C 1] E. Clementi
J. Chem. Phys. 38, 996, 1001 (1963)
[C 2) J. Chem. Phys. 38, 2248 (1963)

[C 3] J. Chem. Phys. 39, 175 (1963)
[C 4] E. Clementi, C.C.J. Roothaan, M. Yoshimine
Phys. Rev. 127, 1618 (1962)
[C 4a] E. Clementi
Tables of Atomic Functions,
IBM J. Res. Developm. 9, 2 (1965)
[C 5] E.U. Condon
Phys. Rev. 36, 1121 (1930)
[C 6] E.U. Condon, G.H. Shortly
The Theory of Atomic Spectra
Cambridge, Reprint 1963
[C 7] C.A. Coulson
Proc. Camb. Phil. Soc. 34, 204 (1938)
[C 8] C.A. Coulson, A.H. Hibbert
Proc. Phys. Soc. 92, 17 (1967)
[C 9] C.F. Curtiss, I.O. Hirschfelder, F.T. Adler
J. Chem. Phys. 18, 1638 (1950)

A. Dalgarno
[D 1] Adv. Physics 11, 281 (1962)
G. Das, A.C. Wahl
[D 2] J. Chem. Phys. 44, (1966), 87
P.A.M. Dirac
[D 3] Proc. Roy. Soc. 114, 243, 710 (1927)
[D 4] Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930)
[D 5] Proc. Camb. Phil. Soc. 27, 240 (1931)

W.E. Donath
[D 6] J. Chem. Phys. 35, 817 (1961)

C. Eckart
[E 1] Phys. Rev. 36, 878 (1930)

C. Edmiston, K. Ruedenberg
[E 2] Rev. Mod. Phys. 35, 457 (1963)

V. Fock
[F 1] Z. Physik 61, 126 (1930)

[F 2] Z. Physik 62, 795 (1930)
[F 3] Z. Physik 63, 855 (1930)

L.L. Foldy
[F 4] J. Math. Phys. 3, 531 (1962)

S. Fraga
[F 5] Can. J. Phys. 44, 303, 307 (1966)

A. Fröman
[F 6] Revs. Mod. Phys. 32, 317 (1960)
[F 7] J. Chem. Phys. 36, 1490 (1962)

T.L. Gilbert
[G 1] J. Chem. Phys. 43, S. 248 (1965)

V. Guellemin, C. Zener
[G 2] Z. Physik 61, 199 (1930)

G.G. Hall
[H 1] Proc. Roy. Soc. (London) A 205, 541 (1951)

D.R. Hartree
[H 2] Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 (1928)
[H 3] The Calculation of Atomic Structure
Z. Wiley, New York 1957

D.R. Hartree, W. Hartree, B. Swirles
[H 4] Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 238, 229 (1939)

W. Heitler
[H 5] Z. Physik 46, 47 (1927)
[H 6] J. Hinze, C.C.I. Roothaan
Suppl. Progr. Theor. Phys., 40 (1967), 37

F. Hund
[H 7] Linienspektren u. Periodisches System der Elemente
J. Springer 1927

[H 7a] Theoretische Physik, Teil III, 2. Aufl. 1956
[H 8] Z. Physik 43, 788 (1927)
[H 9] Geschichte der Quantentheorie
Mannheim 1968

E. Hylleraas
[H 1o] Z. Physik, 48, 469 (1928)
[H 11] Z. Physik 54, 347 (1929)

P. Jordan, E. Wigner
[J 1] Z. Physik 47, 631 (1928)

A.P. Jutsis
[J 2] J. exp. Theor. Phys. USSR (russ.) 23, 129 (1952)

A.P. Jutsis und J.I. Vizbaraite
[J 3] Lietuvos TSR Mosklu acad. darbai B3, 26 (1961)

A.P. Jutsis, T.D. Strockyte, A.A. Bandzaitis
[J 4] Optik und Spektroskopie (russ.) 12, 157 (1962)

A.P. Jutsis, V.V. Kibartas, V.I. Karetskis
[J 5] Soviet Phys. JETP 2, 491 (1956)

T. Kato
[K 1] Commun. pure appl. Math. 1o, 151 (1957)

H.P. Kelly
[K 1a] Phys. Rev. 131, 684 (1963), 136, B 896 (1964)

W. Kolos, L. Wolniewicz
[K 2] Revs. Mod. Phys. 35, 473 (1963)

R.W. Kiser
[K 2a] Tables of Ionization Potentials
United States Atomic Energy Commission
Office of Techn. Information June 196o

T.A. Koopmans

M. Kotani
[K 4] Tables of Molecular Integrals
Maruzen u. Co., Tokyo 1963

H.A. Kramers
[K 5] I. Die Grundlagen der Quantentheorie
II. Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung
in: Eucken-Wolf:
Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. I (1938)

W. Kutzelnigg
[K 6] Theor. Chim. Acta 1, 327 (1963)
[K 7] Theor. Chim. Acta 1, 343 (1963)

J. Linderberg
[L 1] J. Mol. Spectr. 9, 95 (1962)
[L 2] J. Mol. Spectr. (acc. f. publ.)

P.O. Löwdin
[L 3] Phys. Review 97, 1474 (1955)
[L 4] Phys. Review 97, 149o (1955)
[L 5] Phys. Review 97, 15o9 (1955)
[L 6] Techn. Note 11, Uppsala (1958)
[L 7] Adv. Chem. Phys. 2, 2o7 (1959)
[L 8] J. Molecular Spectr. 3, 46 (1959)
[L 9] J. Math. Phys. 3, 969 (1962)
[L 1o] J. Math. Phys. 3, 1171 (1962)
[L 11] Rev. Mod. Physics 34, 52o (1962)

P.O. Löwdin, H. Shull
[L 12] Phys. Rev. 1o1, 173o (1956)
[L 13] J. Chem. Phys. 3o, 617 (1959)

H. Margenau
[M 1] Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939)

J.E. und M.G. Mayer
[M 2] Phys. Review 43, 6o5 (1933)

Roy McWeeny

[M 3] Proc. Roy. Soc. (London) A 232, 114 (1955)
[M 4] Proc. Roy. Soc. (London) A 235, 496 (1956)

A. Meckler

[M 5] J. Chem. Phys. 21, 1750 (1953)

C. Møller, M.S. Plesset

[M 6] Phys. Review 46, 618 (1934)

C. Moore

[M 7] in: National Bureau of Standards, Circular 467
Washington 1949

R.K. Nesbet

[N 1] Ph. D. dissert., Univ. Cambridge 1954 (unpubl.)
[N 2] Proc. Roy Soc. A 230, 312 (1955)
[N 3] Rev. Mod. Physics 33, 28 (1961)
[N 4] Molecular Physics 5, 63 (1962)
[N 5] Rev. Mod. Physics 35, 552 (1963)
[N 5a] Phys. Rev. 155, 51 (1967)

R.K. Nesbet, R.E. Watson

[N 6] Phys. Review 110, 1073 (1958)
[N 7] Ann. Physics (New York) 9, 260 (1960)

J. v. Neumann

[N 8] Mathematical Foundations of Quantum Mechanics
(engl. Übers.) Princeton 1955

Y. Öhrn, J. Nordling

[O 1] J. Chem. Phys. 39, 1864 (1963)

R.T. Pack, W. Byers-Brown

[P 1] J. Chem. Phys. 45, 556 (1966)

R.G. Parr
[P 2] Quantum Theory of Molecular Electronic Structure
Benjamin, New York (1963)

W. Pauli
[P 3] Z. Physik 43, 601 (1927)

H. Preuss
[P 4] Molecular Physics 8, 157 (1964)

W. Ritz
[R 1] J. reine angew. Math. 135, 1 (1909)

C.C.J. Roothaan
[R 2] Rev. Mod. Physics 23, 69 (1951)
[R 3] Rev. Mod. Physics 32, 179 (1960)

C.C.J.Roothaan, L.M. Sachs, A.W. Weiss
[R 4] Rev. Mod. Physics 32, 186 (1960)

K. Ruedenberg, K.O. Ohata
[R 5] J. Math. Phys. 7, 539 (1966)

K. Ruedenberg, K.J. Miller
[R 5a] J. Chem. Phys. 43, S. 88 (1965)

R.N. Russell, F.A. Saunders
[R 6] Astrophys. J. 61, 38 (1925)

H.F. Schaefer III, F E. Harris
[S 0] Phys. Rev. 167, 67 (1968)

G.H. Shortley
[S 1] Phys. Review 50, 1072 (1936)

H. Shull, P.O. Löwdin
[S 2] Phys. Review 110, 1466 (1958)

O. Sinanoğlu
[S 3] J. Chem. Phys. 32, 1212 (1960)
[S 4] J. Chem. Phys. 36, 706 (1962)

J.C. Slater
[S 5] Phys. Review 31, 333 (1928)
[S 6] Phys. Review 32, 349 (1928)
[S 7] Phys. Review 34, 1293 (1929)
[S 8] Phys. Review 35, 210 (1930)
[S 9] Phys. Review 36, 57 (1930)
[S 10] Phys. Review 36, 1121 (1930)
[S 11] Phys. Review 91, 528 (1953)

J.C. Slater
[S 12] Quantum Theory of Atomic Structure
McGraw Hill, Bd. I
[S 13] Bd. II (1960)

J.C. Slater
[S 14] Quarterly Progr. Rep. Solid State and Mol. th. Group
at MIT, 6., Jan. 15, (1953)
[S 15] Techn. Rep. 3, 39, Febr. 15 (1953)

D.W. Smith
[S 16] Quantum Theory Project. Reprint 54, Univ. Florida
1964 (unpubl.)
[S 17] J. Chem. Phys. 43, S. 258 (1965)
[S 18] Phys. Review 147, 896 (1966)

E. Steiner
[S 19] J. Chem. Phys. 46, 1727 (1967)

D.J. Thouless
[T 1] Nuclear Physics 21, 225 (1960)

Ufford, G.H. Shortley
[U 1] Phys. Review 42, 167 (1932)

Uhlenbeck, Goudsmit
[U 2] Naturwiss. 13, 953 (1925)
[U 3] Nature 117, 264 (1926)

J.H. Van Vleck, N.G. Whitelaw
[V 1] Phys. Review 44, 551 (1933)

J.H. Van Vleck
[V 2] Phys. Review 45, 4o5 (1934)

A. Veillard
[V 3] Theor. Chim. Acta 4, 22 (1966)

A. Veillard, E. Clementi
[V 4] J. Chem. Phys. 44, 3o5o (1966)
[V 5] Theor. Chim. Acta 7, 133 (1967)

R.E. Watson
[W 1] Phys. Review 119, 17o (196o)
[W 2] Ann. Physics 13, 25o (1961)

F. Weinhold, E.B. Wilson jr.
[W 3] J. Chem. Phys. 47, 2298 (1967)

A.W. Weiss
[W 4] Phys. Review 122, 1826 (1961)

E. Wigner
[W 5] Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren
Braunschweig 1931

E. Wigner
[W 6] Z, Physik 4o, 492 (1926)
[W 7] Z. Physik 4o, 883 (1926)

C. Zener
[Z 1] Phys. Review 36, 51 (193o)

A N H A N G

A N H A N G I : NUMERISCHE METHODEN

1) Berechnung der Integrale

Die Berechnung beliebiger Ein-und Zweielektronenintegrale über Slaterorbitale ist seit langem bekannt.Es sei an dieser Stelle nur auf die Arbeiten von Bingel[B2] und Ruedenberg[R5] verwiesen-. Für die Zweielektronenintegrale kann man die Größe $\frac{1}{r_{12}}$ nach Gl.(17) in eine Potenzreihe:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{R_<^k}{R_>^{k+1}} P_k(\cos\gamma)$$

entwickeln. $R_< = \min(R_1,R_2)$, $R_> = \max(R_1,R_2)$

Die $P_k(\cos\gamma)$ können dann nach dem Additionsgesetz über Kugelfunktionen durch die Winkel $\vartheta_1,\varphi_1,\vartheta_2,\varphi_2$ der Kugelkoordinaten der beiden Elektronen 1 und 2 ausgedrückt werden.

Die Integrale

$$I^k(a,b,c,d) = \iint u_a(R_1)u_c(R_2) \frac{R_<^k}{R_>^{k+1}} u_b(R_1)u_d(R_2)R_1^2 dR_1 R_2^2 dR_2 \qquad (119)$$

lassen sich in geschlossener Form angeben (vgl.Bingel[B2]). Man kann sich beim Anblick der in der genannten Arbeit angegebenen Formeln vorstellen, daß ein Großteil der Rechenzeit für die Berechnung der Zweielektronenintegrale I^k verwendet werden muß,zumal man meist im Laufe eines Programms einige Tausend dieser Integrale zu lösen hat.Man kann aber auch weiterhin ermessen,wie aufwendig ein Probierverfahren bezüglich der η-Werte sein muß,da jedesmal sämtliche Integrale aufs Neue berechnet werden müssen.Aus diesen Gründen sind auch die Überlegungen von Kap.IV 4 durchgeführt worden.Man ist dann aber gezwungen,zur Optimisierung der η-Werte auch die Ableitungen dieser Integrale nach den η-Werten zu berechnen.Auf eine Angabe dieser Ausdrücke soll hier verzichtet werden, da sie noch komplizierter als die für die Integrale selbst sind,

doch können auch sie geschlossen formuliert werden.
Ändert man sämtliche η-Werte um einen gemeinsamen Skalenfaktor λ, so erhält man das λ-fache des ursprünglichen Integrals.Das war nach Kap.IV 4 auch zu erwarten.Differenziert man nun nach λ, so erhält man das Integral I^k zurück.Damit ist auch die erste Ableitung nach einem zu einer bestimmten Symmetrie gehörenden Skalenfaktor λ_ℓ in all den Fällen berechnet,wo u_a,u_b,u_c,u_d gleiche Symmetrie besitzen.
Treten nun im Integral I^k Skalenfaktoren verschiedener Symmetrie auf,so sind nach Kap.IV 2 nur solche Integrale wichtig, bei denen je zwei Orbitale zu einem bestimmten ℓ-Wert auftreten, also z.B. zwei s-und zwei p-Orbitale.Es werden dann die Ableitungen nach zwei verschiedenen Skalenfaktoren λ_1 und λ_2 benötigt.Je nachdem, ob u_a und u_b oder u_a und u_d gleiche Symmetrie besitzen,soll zwischen Coulomb-und Austauschableitungen unterschieden werden.Um nun die 1.Coulomb-Ableitung nach λ_1 zu berechnen,werden η_a und η_b im Integral (119) jeweils mit λ_1 multipliziert und dann das gesamte Integral an der Stelle $\lambda_1=1$ nach λ_1 abgeleitet: $\left(\frac{\partial I^\kappa}{\partial \lambda_1}\right)_1$. Die Ableitung $\left(\frac{\partial I^\kappa}{\partial \lambda_2}\right)_1$ ergibt sich dann aus der Beziehung

$$I^k = \left(\frac{\partial I^\kappa}{\partial \lambda_1}\right)_1 + \left(\frac{\partial I^\kappa}{\partial \lambda_2}\right)_1 \qquad (119a)$$

Entsprechende Überlegungen gelten auch für die Austauschablei - tungen,so daß ebenfalls Gl.(119a) erfüllt ist.

Mit den Integralen (119) und ihren Ableitungen kann man nach einigen Umrechnungen eine Parameteroptimisierung durchführen,mit den so ermittelten λ-Werten die η-Werte multiplizieren und sämtliche Integrale neu berechnen. Leider konvergiert das so definierte Selbstkonsistenzverfahren so langsam,daß man sich nach anderen Methoden umsehen muß.Hier bieten sich in erster Linie die zweiten

Ableitungen von I^k an.Mit diesen ist praktisch schon nach einem Iterationsschritt genügende Selbstkonsistenz erreicht.
Die Formeln für die zweiten Ableitungen sind noch komplizierter als für die ersten,sollen hier also auch nicht angegeben werden. Bei der Berechnung dieser Integrale können ähnliche Beziehungen wie Gl.(119a) ausgenutzt werden.Die Formeln für die Ableitungen waren,wie oben gezeigt wurde, invariant gegenüber Änderungen eines gemeinsamen Skalenfaktors.Daher ist

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{I}^k}{\partial \lambda_1^2}\right)_1 + \left(\frac{\partial^2 I^k}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2}\right)_1 = 0 \qquad (119b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 I^k}{\partial \lambda_2^2}\right)_1 + \left(\frac{\partial^2 \bar{I}^k}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2}\right)_1 = 0 \qquad (119c)$$

Aus Gl.(119b,c) folgt:

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{I}^k}{\partial \lambda_1^2}\right)_1 = -\left(\frac{\partial^2 \bar{I}^k}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2}\right)_1 = \left(\frac{\partial^2 \bar{I}^k}{\partial \lambda_2^2}\right)_1 \qquad (119d)$$

Hat man also eine der drei zweiten Ableitungen berechnet,so ergeben sich die beiden anderen aufgrund von Gl.(119d).Auch hier hat man wieder zwischen zweiten Coulomb-und Austauschableitungen zu unterscheiden.

Parameterableitungen können gleichzeitig mit dem Integral I^k selbst berechnet werden.Man hat dabei lediglich während der Aufsummierung gewisse Produkte zu bilden.

Entwickelt man das Integral I^k als Funktion der Skalenfaktoren λ_1 und λ_2 in eine Taylorreihe um den Punkt $\lambda_1=\lambda_2= 1$ und bricht nach dem zweiten Glied ab, so erhält man:

$$I^k_{\lambda_1,\lambda_2} = I^k_{1,1} + (\lambda_1-1)\left(\frac{\partial I^k}{\partial\lambda_1}\right)_{1,1} + (\lambda_2-1)\left(\frac{\partial I^k}{\partial\lambda_2}\right)_{1,1}$$

$$+ \tfrac{1}{2}\left[(\lambda_1-1)^2\left(\frac{\partial^2 I^k}{\partial\lambda_1^2}\right)_{1,1} + 2(\lambda_1-1)(\lambda_2-1)\left(\frac{\partial^2 I^k}{\partial\lambda_1\partial\lambda_2}\right)_{1,1} + (\lambda_2-1)^2\left(\frac{\partial^2 I^k}{\partial\lambda_2^2}\right)_{1,1}\right] \quad (120)$$

$$= \lambda_1 \cdot I^k_{1,1} + (\lambda_2-\lambda_1)\left(\frac{\partial I^k}{\partial\lambda_2}\right)_{1,1} + \tfrac{1}{2}(\lambda_2-\lambda_1)^2\left(\frac{\partial^2 I^k}{\partial\lambda_2^2}\right)_{1,1}$$

Dieser Ausdruck geht offenbar für $\lambda_1 = \lambda_2$ in die Formel für die potentielle Energie aus Kap.IV 4 über:

$$I^k_{\lambda_1,\lambda_1} = \lambda_1 \cdot I^k_{1,1}$$

Mit der Integralabschätzung (120) bekommt man statt der einfachen Gleichung (112a) ein lineares Gleichungssystem in den einzelnen Skalenfaktoren.Dieses entartet nur dann zu Gleichungen der Form (112a),wenn die gemischten Ableitungen $\frac{\partial^2 I^k}{\partial\lambda_1\partial\lambda_2}$ und damit nach Gl.(119d) sämtliche zweiten Ableitungen verschwinden.Die nächste Aufgabe nach der Integralberechnung besteht darin, eine Transformation nach Integralen über Atomorbitale ψ_i(i = 1,2...M) vorzunehmen.Benötigt werden für den späteren Rechnungsgang Integrale des folgenden Typs(U_i Radialanteile von ψ_i):

Coulombintegrale:

$$\langle U_i U_j \left| \frac{R^k_<}{R^{k+1}_>} \right| U_i U_j \rangle = F^k(i,j)$$

Austauschintegrale:

$$\langle U_i U_j \left| \frac{R^k_<}{R^{k+1}_>} \right| U_j U_i \rangle = G^k(i,j)$$

Hybridintegrale:

$$\langle U_i U_j \left| \frac{R^k_<}{R^{k+1}_>} \right| U_i U_i \rangle = H^k(i,j)$$

ferner Integrale der Form $\langle U_i U_\ell \left| \frac{R^k_<}{R^{k+1}_>} \right| U_j U_\ell \rangle$

und $\langle U_i U_\ell \left| \frac{R^k_<}{R^{k+1}_>} \right| U_\ell\ U_j \rangle$ $(\ell \neq i,j)$.Die zuletzt angegebenen Integrale werden nicht gesondert gespeichert,sondern unter Zuhilfenahme der B_{ij} aufsummiert und als Korrektur zum Matrixelement V_{ij} der Kernanziehung geschlagen (vgl.S.90).

Die soeben angegebenen Zweielektronenintegrale über orthogonale

Orbitale ψ_i ändern sich während der Mikroiterationen (vgl.S.33), dagegen nicht die Grundintegrale über Slaterorbitale.Diese können daher zusammen mit ihren ersten und zweiten Ableitungen nach Skalenfaktoren für jedes Atom einmal berechnet,auf Band gespeichert und von da jederzeit wieder abgerufen werden.

2.Berechnung der Einkonfigurations-Energien

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, wie die Integrale F^k,G^k,H^k berechnet werden.Die Aufgabe dieses und des nächsten Abschnitts soll nun sein, aus diesen Größen die Matrixelemente für die Konfigurationswechselwirkung zu berechnen.

In diesem Abschnitt sollen speziell die Diagonalelemente bestimmt werden,d.h.also die Einkonfigurationsenergien (vgl.hierzu Condon und Shortley[C6],S.191f,Van Vleck[V2]). Dazu ist es zweckmäßig,mit den auf S.78 angegebenen Grundkonfigurationen und den energetisch tiefsten angeregten Konfigurationen zu beginnen.

Wie man bei Durchsicht der Tabelle auf S.78 feststellen kann, kommen folgende Typen von AO-Konfigurationen vor:

a) eine offene Schale,z.B. $1s^2 2s^2 2p^3$ vom Stickstoff oder $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ vom Kalium.

b) Nur abgeschlossene Schalen z.B. $1s^2 2s^2$ vom Beryllium oder $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ vom Argon,

c) zwei offene Schalen vom Typ sp^k (k=1,2....5) oder sd^k (k=1,2...9),z.B.$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s$ vom Kobalt.

Am einfachsten ist natürlich der Typ b) zu behandeln.Dieser führt spektroskopisch zu einem ^1S-Term.Da keine Vorzugsrichtung ausgezeichnet ist,können die Coulomb-und Austauschintegrale im Energie-Erwartungswert durch die im Buch von Slater [S12] auf S.324f angegebenen mittleren Paarwechselwirkungen ersetzt werden.

Diese Ausdrücke sind sehr wichtig und sollen daher hier nochmals kurz wiederholt werden.

Wechselwirkung von Paaren äquivalenter[1] Elektronen

s	$F^0(s,s)$
p	$F^0(p,p)-2/25F^2(p,p)$
d	$F^0(d,d)-2/63[F^2(d,d)+F^4(d,d)]$

Wechselwirkung von Paaren nicht-äquivalenter Elektronen

ss	$F^0(s,s')-1/2G^0(s,s')$
sp	$F^0(s,p)-1/6G^1(s,p)$
sd	$F^0(s,d)-1/10\cdot G^2(s,d)$
pp'	$F^0(p,p')-1/6\cdot G^0(p,p')-1/15\cdot G^2(p,p')$
pd	$F^0(p,d)-1/15\cdot G^1(p,d)-3/70\cdot G^3(p,d)$
dd	$F^0(d,d')-1/10\cdot G^0(d,d')-1/35\cdot[G^2(d,d')+G^4(d,d')]$

Offenbar erhält man die Formeln für die äquivalenten Elektronen aus denen für die nicht-äquivalenten, wenn man s=s' bzw. p=p' bzw. d=d' setzt und mit 2 bzw. 6/5 bzw. 10/9 multipliziert.

Um aus diesen Angaben z.B. die Energie der Grundkonfiguration des Neons: $1s^2 2s^2 2p^6$ zu berechnen, hat man lediglich die verschiedenen Paare abzuzählen und die obigen Ausdrücke mit den Besetzungszahlen zu multiplizieren, also:

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{H} \rangle = {} & 2\langle 1s|h|1s\rangle + 2\langle 2s|h|2s\rangle + 6\langle 2p|h|2p\rangle + F^0(1s,1s) + F^0(2s,2s) \\ & + 15\left\{F^0(2p,2p) - \tfrac{2}{25}F^2(2p,2p)\right\} + 4\left\{F^0(1s,2s) - \tfrac{1}{2}G^0(1s,2s)\right\} \\ & + 12\left\{F^0(1s,2p) - \tfrac{1}{6}G^1(1s,2p)\right\} + 12\left\{F^0(2s,2p) - \tfrac{1}{6}G^1(2s,2p)\right\}\end{aligned}$$

Dieses Verfahren läßt sich in geschlossener Form für alle AO-Konfigurationen durchführen, die nur aus abgeschlossenen Schalen bestehen.

Der Typ a) enthält per definitionem außer abgeschlossenen Schalen eine offene. Betreffs der Wechselwirkung der abgeschlossenen Schalen unter sich oder mit der offenen können wieder die obigen

---

1) "äquivalent" heißt: gleicher Radialanteil

Überlegungen verwendet werden, da ebenfalls keine Richtung ausgezeichnet ist.Anders ist es aber bei der Wechselwirkung der äquivalenten Elektronen in der offenen Schale.Diese bestimmen nach dem Lückensatz(vgl.Fußnote S.67) die Zahl und Art der aus der Konfiguration entspringenden Terme, darüber hinaus aber auch den Abstand der einzelnen Termenergien von einer mittleren Energie,dem Konfigurationsschwerpunkt $\bar{W}$:

$$\bar{W} = \frac{\sum_{L,S} (2L+1)\cdot(2S+1)W(L,S)}{\sum_{L,S} (2L+1)\cdot(2S+1)} \qquad 1) \qquad (123)$$

Als offene Schalen kommen infrage: $s, p^k (k=1,2...5)$, $d^k (k=1,2...9)$. Nach dem Lückensatz ist die Zahl und Art der Terme von p^k die gleiche wie von p^{6-k},ebenso von d^k die gleiche wie von d^{10-k}.Man hat also die Aufgabe,die Zahl und Art der Terme der unter α) angegebenen Konfigurationen zu bestimmen,gelöst,wenn man die Lösungen von folgenden Konfigurationen weiß:

$$s, p, d, p^2, p^3, d^2, d^3, d^4, d^5$$

Die Zahl und Art der Terme aus diesen AO-Konfigurationen ist aber bekannt(vgl.Slater [S12],S.491f), braucht also nicht neu berechnet zu werden (Termbezeichnungen vgl.Russell,Saunders [R6],Hund[H9], S.111). Man kann dieses Ergebnis bereits von vornherein in Matrixform (LS-Matrix)speichern,wenn man als Zeilenindex den Gesamtdrehimpuls L,als Spaltenindex die Multiplizität 2S+1 und als Matrixelemente die Zahl der Terme zu gegebenem L und S aufträgt.Die LS-Matrizen für die obigen Konfigurationen p^k, d^k werden am Anfang des Programmablaufs eingelesen.Sie gestatten,die Energien der einzelnen Terme als Vektoren zu speichern.So ist z.B. der 5.Term des Vektors für d^3 ein ^2F,da die nach der LS-Matrix vorangehenden

---

1) Summation über sämtliche Drehimpulse L und Gesamtspins S (vgl.Shortley [S1]).

Terme einem ^2P, ^4P und den beiden ^2D entsprechen. Auch die Energien der einzelnen Terme sind formelmäßig seit langem bekannt (z.B. Slater [S 12], S. 492f). Die Vorfaktoren können als Daten zu Beginn des Programmablaufs eingelesen werden, während die F^k und G^k der Rechnung selbst entnommen werden.

Gewisse Komplikationen ergeben sich, wenn in einer AO-Konfiguration mehrere Terme gleicher Symmetrie auftreten. So entspringen z.B. aus der Konfiguration d^3 zwei, aus d^5 sogar drei ^2D-Terme. In diesem Fall sind auch nicht-verschwindende Nichtdiagonalglieder in der CI-Matrix möglich. Diese sind ebenfalls im Buch von Slater angegeben. Man überzeugt sich aber leicht, daß von den drei ^2D-Zuständen der Konfiguration d^5 nur zwei, nämlich die mit $^2D_1$ und $^2D_2$ bezeichneten, Nichtdiagonalelemente $\neq 0$ besitzen. Das bedeutet also, daß zur Ermittlung der Eigenwerte dieser reduzierten Säkularprobleme lediglich quadratische Gleichungen zu lösen sind. Deren Lösungen lassen sich aber bekanntlich in geschlossener Form angeben:

$$E_{1,2} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + |H_{12}|^2}$$

Speichertechnisch läßt sich noch ausnutzen, daß das Verhältnis der Vorfaktoren von F^2 und F^4 in allen Fällen gleich -1,8 ist. Man hat damit sehr leicht die Möglichkeit, auch in den Fällen, wo Nichtdiagonalelemente in der CI-Matrix möglich sind, eine Diagonalisierung durchzuführen.

Sehr schwierig werden diese Verhältnisse, wenn die offene Schale aus mehr als drei f-Elektronen besteht. Für die Konfiguration f^7 gibt es sogar maximal zehn Terme gleicher Symmetrie (^1F, ^1G). Die möglichen Nichtdiagonalelemente

sind aber unseres Wissens bisher nicht bekannt. Auch die Spektren der seltenen Erden und der Transurane, bei denen die Grundkonfiguration eine offene f-Schale enthält, sind so wenig bekannt, daß eine Interpretation zur Zeit noch ausgeschlossen erscheint.

Aus diesen Gründen (wie auch aus speichertechnischen Überlegungen) haben wir uns in den Anwendungen lediglich auf s-, p- und d-Orbitale beschränkt.

Die Einkonfigurationsrechnungen für zwei und mehr offene Schalen sind wesentlich komplizierter.[1] Hier existiert zwar eine ausführliche Literatur betreffs Kopplung von Drehimpulsen und Spins, jedoch erschwert eine weitgehende Kasuistik eine Programmierung der dabei gewonnenen Ergebnisse.

Am leichtesten sind noch die LS-Matrizen zu programmieren. Man hat dazu lediglich eine Art Matrixmultiplikation der LS-Matrizen der einzelnen offenen* Vektoren (vgl. Condon und Shortley |C6|, S. 56f, S. 228f) ergeben sich die möglichen Gesamtdrehimpulse L und Gesamtspins S zweier offener Schalen aus den Bedingungen

$$|L_1 - L_2| \leq L \leq L_1 + L_2 \qquad |S_1 - S_2| \leq S \leq S_1 + S_2$$

---

[1] Abgesehen für die Konfigurationen $\ell^k s$, wo die Abweichungen vom Konfigurationsschwerpunkt durch die Formeln (vgl. Slater [S 12], S.494) gegeben sind:

$$\Delta E\ (L, S_1 - \tfrac{1}{2}) = (S_1 + 1)\ \frac{G^\ell(s,\ell)}{2\ell + 1}$$

$$\Delta E\ (L, S_1 + \tfrac{1}{2}) = -\ S_1\ \frac{G^\ell(s,\ell)}{2\ell + 1}$$

* Schalen durchzuführen. Nach dem Additionsgesetz für

Bezeichnet man nun mit L_{1m} und L_{2m} die maximalen Drehimpulse und mit S_{1m} und S_{2m} die maximalen Spins der beiden offenen Schalen:
Dann ergibt sich das Matrixelement der LS-Matrix für die Werte L und S durch Summierung über L_1, L_2, S_1, S_2 unter den folgenden Nebenbedingungen

$$\text{Max}\,(L - L_{2m}, 0) \leq L_1 \leq \text{Min}\,(L + L_{2m}, L_{1m})$$
$$\text{Max}\,(S - S_{2m}, 0) \leq S_1 \leq \text{Min}\,(S + S_{2m}, S_{1m})$$

$$|L - L_1| \leq L_2 \leq \text{Min}\,(L + L_1, L_{2m})$$
$$|S - S_1| \leq S_2 \leq \text{Min}\,(S + S_1, S_{2m})$$

Nachdem eine solche"Matrixmultiplikation" ausgeführt ist, kann natürlich eine weitere offene Schale angekoppelt werden. Man hat also die Möglichkeit, die Zahl und Art der Terme einer beliebigen AO-Konfiguration zu bestimmen.

Aus den LS-Matrizen kann man leicht die Zahl der Slaterdeterminanten zu geliebig vorgegebenen Quantenzahlen M_L und M_S bestimmen.

Diese Zahlen werden oft unterschätzt. Um ein Beispiel zu nennen: Die AO-Konfiguration $p^4\,p'^3\,p''^2$, die durch Anregung $p^2 \longrightarrow p''^2$ aus der Grundkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ des Phosphors hervorgeht, führt zu sechzehn ^{2}S-Termen, die sich als Linearkombination von insgesamt 3oo Slaterdeterminanten zu M_L=0, M_S=1/2 schreiben lassen!

Wir haben daher versucht, für diese Konfigurationen den Umweg über die explizite Angabe der Eigenfunktionen zu $\hat{L}^2$ und $\hat{S}^2$ ganz zu vermeiden und lediglich nach den Einkonfigurationsenergien unter weitgehender Ausnutzung des Diagonalsummensatzes zu suchen. Dazu sind allerdings i.a. gewisse Näherungen nötig.

Der Energie-Erwartungswert des allgemeinen Falles zweier offener Schalen setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

a) dem Energie-Erwartungswert des N_1-Elektronenproblems der ersten offenen Schale,
b) dem Energie-Erwartungswert des N_2-Elektronenproblems der zweiten offenen Schale,
c) den Wechselwirkungsgliedern zwischen den beiden offenen Schalen

Der Anteil c) ist vom Kopplungsschema der Spins und Drehimpulse abhängig. Diese Beträge sollen durch die mittlere Wechselwirkung a der beiden Schalen ersetzt werden (vgl. S. 131). Diese zusätzliche Näherung bedeutet, daß sich die Abweichungen $\Delta E\ (S,L)$ von $\bar{W}$ lediglich aus den Anteilen a) und b) zusammensetzen, ja daß diese Abweichungen sogar additiv sind:

$$\Delta E\ (S,L) = \Delta E\ (S_1,L_1) + \Delta E\ (S_2,L_2) \qquad (124)$$

Man kann dann bei der Energie-Berechnung so vorgehen, daß zunächst die mittlere Einkonfigurationsenergie $\bar{W}$ berechnet wird und daß dann die Abweichungen parallel zur Konstruktion der

LS-Matrix aufsummiert werden.[1] Gl. (124) läßt sich auf beliebig viele offene Schalen erweitern.

3. Berechnung der Nichtdiagonalelemente der CI-Matrix

Die Methoden des letzten Abschnitts waren für beliebige AO-Konfigurationen abgeleitet worden. Die einzelnen Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{\mathcal{L}}^2$ und $\hat{S}^2$ konnten als antisymmetrisiertes Produkt von Eigenfunktionen der gleichen Operatoren für die einzelnen offenen Schalen geschrieben werden. Die explizite Form dieser Eigenfunktionen wurde dagegen nicht benötigt. Das gilt für die Nichtdiagonalelemente der CI-Matrix nicht mehr.

Um etwa das Matrixelement $\langle \Phi_A | \mathcal{H} | \Phi_B \rangle$ zweier Basisfunktionen Φ_A und Φ_B zu berechnen, kann man wie folgt vorgehen:

a) Man geht von den zu Φ_A und Φ_B gehörenden AO-Konfigurationen aus und stellt deren Unterschiede in den einzelnen Schalen fest. Sind die Abweichungen größer als 2, so ist (vgl. S. 28)
$\langle \Phi_A | \mathcal{H} | \Phi_B \rangle = 0$.

b) Man stellt in beiden AO-Konfigurationen den gemeinsamen Anteil fest und berechnet die Zahl und Art der Terme, die aus diesem Anteil allein entspringen würden.

c) Für den unterschiedlichen Teil werden die Nichtdiagonalele-

1) Dabei werden i.a. zu gleicher Symmetrie mehrere Terme auftreten. Zwischen diesen sind Nichtdiagonalelemente in der CI-Matrix einer Einkonfigurationsrechnung möglich. Diese Matrixelemente werden vernachlässigt.

mente berechnet. Dabei werden Matrixelemente für Konfigurationen, die sich durch Substitution zweier verschiedener Orbitale unterscheiden, also z.B.

$$p^3 \longleftrightarrow p\ p'p''$$

im Einklang mit den Näherungen auf S. 90 gleich Null gesetzt. Damit kann der unterschiedliche Teil nur zwei Schalen enthalten, und zwar die, von der die Anregung stattfindet, und die, in die angeregt wird.

Jedes dieser Matrixelemente entspricht einem bestimmten Kopplungsschema im abweichenden Teil der beiden AO-Konfigurationen und zwar unabhängig vom gemeinsamen Teil.

d) Der weitere Gang der Rechnung hat dann darin zu bestehen, aus den Teilen der einzelnen AO-Konfigurationen die Zahl und Art der Terme der Gesamtkonfigurationen zu bestimmen und* an die richtigen Stellen zu speichern.

Für die beiden Konfigurationen $p^6p'^3$ und $p^4p'^3p''^2$ z.B. ist der gemeinsame Teil p^3 mit den Termen $^4S, ^2P, ^2D$ (Schritt b). Das Matrixelement zwischen den Teilen p^6 und $p^4p''^2$ ist nur über ^1S möglich. p^4 und p''^2 können über $^1S, ^3P, ^1D$ gekoppelt werden. Das gibt 3 verschiedene Nichtdiagonalelemente mit p^6 (Schritt c). Im Schritt d) werden alle 3 Nichtdiagonalelemente für die 3 Terme $^4S, ^2P, ^2D$ gespeichert, also insgesamt 9 Matrixelemente.

Berechnet man die LS-Matrix für die Konfiguration $p^4p'^3p''^2$, so erhält man insgesamt 300 Terme, davon 15 ^4S-, 41 ^2P- und 43 ^2D-Terme.

* die berechneten Matrixelemente

Von diesen sind nach dem obigen Verfahren jeweils die drei wichtigsten herausgesucht worden. Nur so war es uns möglich, erstmalig auch CI-Rechnungen an Atomen der zweiten Achterperiode durchzuführen.[1)]

Für Einfachanregungen treten auch Integrale auf, die Orbitale aus mehr als zwei Schalen enthalten. Nach dem in Kap. IV5 beschriebenen Verfahren werden diese Integrale unabhängig vom Kopplungsschema als Korrekturen zum Matrixelement der Kernanziehung geschlagen. Damit kann auch für Einfachanregungen das oben für Doppelanregungen beschriebene Verfahren angewendet werden.

Die im Schritt c) benötigten Matrixelemente sind, von sehr einfachen Fällen abgesehen, in der Literatur bislang nicht vorhanden. Sie mußten daher von uns berechnet werden.[2)] Zu diesem Zweck wurden die Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{L}}^2$ und $\hat{S}^2$ für zwei offene Schalen benötigt.

Zum Abschluß dieses Abschnitts soll noch etwas über den Zusammenhang zwischen den Nichtdiagonalelementen $L_{\alpha\beta}$ der Fock-Matrix aus Kap. IV5 und den Nichtdiagonalelementen der CI-Matrix zwischen der Grundkonfiguration und den einfach substituierten AO-Konfigurationen gesagt werden. In die Größen $L_{\alpha\beta}$ gehen die Größen $\beta_{\alpha\alpha}$

---

1) Aus diesen Angaben wird deutlich, warum bislang CI-Rechnungen nur für sehr einfache Atome durchgeführt wurden.

2) Benötigt wurden usämtliche Matrixelemente der Form:

$$p^k \leftrightarrow p^{k-1}p^1 \quad (k=1,..6)$$
$$p^k \leftrightarrow p^{k-2}p^{12} \quad (k=2,..6)$$
$$p^6p'^k \leftrightarrow p^5p'^{k+1} \quad (k=1,..5)$$
$$p^6p'^k \leftrightarrow p^4p'^{k+2} \quad (k=1,..4)$$

und $\beta_{\beta\beta}$ ein, d.h. also die Bruchteile der Besetzung der α-ten und ß-ten Schale. Für p-Orbitale sind die Größen $(\alpha\alpha\,|g|\,\alpha\,ß)'$ aus Kap. IV5 genau 1/6 der Größe $(\alpha\alpha\,|g|ß\alpha)$.

Für abgeschlossene Schalen ($\nu_\alpha = 6$) ist $L_{\alpha\beta}$ identisch mit den entsprechenden Ausdrücken für die Matrixelemente $p^6p'^k \langle\!\longrightarrow p^5p'^{k+1}$. Für nichtabgeschlossene Schalen tritt jedoch ein charakteristischer Unterschied auf, hervorgerufen durch den Faktor $\frac{5}{6}$. Eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den $L_{\alpha\beta}$ und $H_{\alpha\beta}$ kann dadurch erzielt werden, daß man $\beta_{\alpha\alpha}$ und $\beta_{\beta\beta}$ in den $L_{\alpha\beta}$ durch Größen f_α und f_β ersetzt, die durch folgende Beziehung definiert sein sollen.

$$\left.\begin{aligned} f_\alpha &= \mathrm{Max}\left\{(4\ell+2)\cdot\beta_{\alpha\alpha} - 1{,}0\right\} / (4\ell+1) \\ f_\beta &= \mathrm{Max}\left\{(4\ell+2)\cdot\beta_{\beta\beta} - 1{,}0\right\} / (4\ell+1) \end{aligned}\right\} \quad \ell = 0,1,2$$

ℓ ist dabei = 0 für s-, = 1 für p- und = 2 für d-Orbitale.

Diese Ersetzung ist in das Orbitalprogramm fest eingebaut. Sie garantiert, daß Nichtdiagonalelemente zwischen der Grundkonfiguration und den einfach angeregten AO-Konfigurationen nur auftreten, wenn es für den gleichen Term mehrere Kopplungsmöglichkeiten gibt (z.B. für $p^4 \langle\!\longrightarrow p^3p'\,{}^3P$ aus ${}^4S, {}^2P$ und ${}^2D$ von p^3) und dann auch nur in den Gliedern höherer Ordnung der Entwicklung von $\frac{1}{r_{12}}$ (vgl. S.126). Diese Tatsache aber hat zur Folge, daß die direkte Wechselwirkung der doppelt angeregten AO-Konfiguration mit der Grundkonfiguration groß gegenüber der indirekten über die einfach angeregten Konfigurationen ist. Das legt es nahe,

zur Reduzierung der Dimension der auftretenden Säkularprobleme die indirekte Wechselwirkung oder, dem äquivalent, die Matrixelemente zwischen einfach und doppelt angeregten AO-Konfigurationen zu vernachlässigen. Die Säkulardeterminante hat dann die einfache Form:

	I-II	I-III
I-II	II	0
I-III	0	III

Man kann nun das gesamte Säkularproblem dadurch lösen, daß man zunächst die Matrizen II und III der Einfach- und Doppelsubstitution diagonalisiert und dann die Wirkung aller angeregten Konfigurationen auf die Grundkonfiguration nach Gl. (56a) (die jetzt exakt richtig ist) untersucht.[1]

Eine weitere Vereinfachung des Säkularproblems kann erreicht werden, wenn man folgendes beachtet:
Die Integrale in den Matrixelementen zwischen einfach s- und einfach p-substituierten Konfigurationen enthalten vier zueinander orthogonale Basisorbitale, z.B.

$$1s^2 2s^2 p \longrightarrow 1s^2 \underline{2s3p}$$
$$1s^2 \underline{3s2p}$$

Solche Integrale wurden aber in Kap. IV5 vernachlässigt. Das bedeutet aber, daß die Unterdeterminante II die spezielle Form

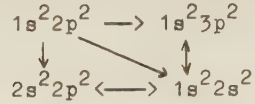
IIa	0
0	IIb

besitzt, das Säkularproblem sich also noch weiter zerlegen läßt.

Ebenso gibt es keine direkten Matrixelemente zwischen doppelt s- und doppelt p-substituierten Konfigurationen. Diese hängen

[1] analog der Brillouin-Wignerschen Störungsrechnung (vgl. [C6], S.40)

vielmehr nur über gemischte Anregungen $s^2 \longrightarrow p^2$ zusammen, z.B.



Solche Anregungen wurden jedoch in den bisherigen Anwendungen (aus Gründen, die bei der Diskussion der Ergebnisse näher erläutert werden) nicht betrachtet. Das bedeutet, daß auch die Unterdeterminante III faktorisiert ist.

Das ursprüngliche Säkularproblem ist demnach in drei (bzw. vier) Teilprobleme zerlegt worden.

Zu beachten ist, daß bei diesem Verfahren die Grundkonfiguration besonders ausgezeichnet ist. Sie wird eindeutig durch die folgenden Forderungen festgelegt:

1. Diagonalisierung der Matrix der Lagrange-Parameter
2. Minimisierung der Einkonfigurationsenergie

Der Schritt 2 geschieht dabei im Hinblick auf die anzuschließende Konfigurationswechselwirkung (s.o.), so daß die Einkonfigurationsenergie oberhalb der Hartree-Fock-Energien zu erwarten sind, während die CI-Rechnung zu tieferen Energien führen sollte.

A N H A N G II : P R O G R A M M E

Mit Ausnahme einiger kleinerer Programme (Matrixmultiplikation und -diagonalisierung) aus der Programmbibliothek unserer Arbeitsgruppe wurden sämtliche benutzten Programme von uns selbst aufgestellt und ausgetestet.

Der allgemeine Programmablauf entspricht dem auf S.33 f beschriebenen Verfahren,wobei jedoch (vgl.S.95) nur eine Makroiteration benötigt wurde. Die einzelnen Programmteile lösen die folgenden Aufgaben:

a) Berechnung und Speicherung der Einelektronen-Integrale über Slater-AOs

b) Schmidt-Orthogonalisierung der Slater-AOs

c) Berechnung und Speicherung der Zweielektronenintegrale und ihrer ersten Ableitungen nach Orbitalexponenten für Slater-AOs

d) Transformation der Integrale auf die in b) (bzw.f) festgelegte orthogonale Basis

e) Optimisierung von Skalenfaktoren für die Grundkonfiguration[1)]

f)Diagonalisierung der Matrix der Lagrange-Parameter nach einem analytischen Verfahren.Der Iterationszyklus umfaßt die Schritte d)-f)

g) Berechnung der Matrixelemente für die Konfigurationswechselwirkung

h) Durchführung der CI-Rechnung getrennt für jeden einzelnen Term aus der Grundkonfiguration[1)].Berechnung der Besetzungszahlen der einzelnen Orbitale aus den CI-Koeffizienten.

[1)] bzw.später für die angeregten Konfigurationen aus i) und j)

i) Einfache Substitution ns $\longrightarrow$ np in der Grundkonfiguration. Wiederholung der Schritte a)-h) unter Benutzung der auf Band gespeicherten Integrale

j) Wie i), nur für Doppelsubstitution $ns^2 \longrightarrow np^2$

Ergänzung 1: N-Elektronen-Lagrange-Parameter.

In dem ganzen Abschnitt, der auf Gl. (33) folgt, wurde die Orthonormalität der Φ_I nicht benutzt. Man kann sie aber als Nebenbedingung mit Lagrange-Parametern Λ_{IJ} einführen. Der Variationsansatz (33) lautet dann:

$$\delta\Big\{\sum_{I,J}^{K}\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle - W\sum_{I}\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|\tilde{\Psi}\rangle - \sum_{I,J}\Lambda_{IJ}\langle\Phi_I|\Phi_J\rangle\Big\} = 0 \qquad (A.1.1)$$

Die Variation nach $\tilde{\Psi}$ führt wieder auf Gl. (36, 36a) und die Variation nach Φ_I^* analog zu der Ableitung von Gl. (38a) auf

$$\sum_{J}^{K}\Big\{\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle\cdot\mathcal{H}\Phi_J - \Lambda_{IJ}\Phi_J\Big\} = 0 \qquad (A.1.2)$$

In dieser Gleichung kommt die Gesamtenergie W nicht mehr explizit vor. Multipliziert man Gl. (A.1.2) skalar mit Φ_L ($L = 1,2....K$), so gewinnt man einen Ausdruck für den Lagrange-Parameter Λ_{IL} :

$$\Lambda_{IL} = \sum_{J}\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\langle\Phi_L|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle \qquad (A.1.3)$$

Andererseits folgt aus Gl. (36b) für I = L

$$\sum_{J}\langle\Phi_L|\mathcal{H}|\Phi_J\rangle\langle\Phi_J|\tilde{\Psi}\rangle = W\langle\Phi_L|\tilde{\Psi}\rangle$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. (A.1.3) ein, so resultiert die einfache Beziehung

$$\Lambda_{IL} = W\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle\langle\Phi_L|\tilde{\Psi}\rangle \quad (I,L = 1,..K) \qquad (A.1.4)$$

Aus diesen Gleichungen folgen einige nützliche Relationen, nämlich

$$\Lambda_{LI} = \Lambda_{IL}^* \qquad (A.1.5)$$

(die Matrix der Lagrange-Parameter ist hermitesch), ferner

$$\Lambda_{II} = W\,|\langle\tilde{\Psi}|\Phi_I\rangle|^2 \qquad (A.1.6)$$

und im Vergleich mit Gl. (35a)

$$W = \sum_{I=1}^{K} \Lambda_{II} \qquad (A.1.7)$$

d.h. die Spur der Matrix der Lagrange-Parameter ist gleich der Gesamtenergie.

Setzt man Gl. (A.1.3) in (A.1.2) ein, so ist die Äquivalenz mit Gl. (38a) gezeigt.

Hat man die Basisfunktionen Φ_I ($I = 1, 2 \ldots\ldots K$) so gewählt, daß die gemäß Gl. (A.1.5) unitäre Matrix (Λ_{IJ}) Diagonalgestalt besitzt, so folgt aus Gl. (A.1.4), daß es genau eine Basisfunktion Φ_L gibt, die mit $\tilde{\Psi}$ identisch ist. Für diese gilt dann nach Gl. (A.1.3) und (A.1.4)

$$\left.\begin{aligned} \Lambda_{LL} &= W = \langle \Phi_L | \mathcal{H} | \Phi_L \rangle \\ \Lambda_{IL} &= \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_L \rangle = 0 \quad \text{für } I \neq L \end{aligned}\right\} \qquad (A.1.8)$$

und nach Gl. (A.1.2)

$$\mathcal{H} \Phi_L = \Lambda_{LL} \Phi_L \,, \qquad (A.1.9)$$

also die Schrödinger-Gleichung (13).

Ergänzung 2: Faktorisierung der Zweiteilchen-Dichtematrix

Auf S. 47 (und später auf S.55) konnten erhebliche Vereinfachungen im Formalismus erreicht werden, wenn die Zweiteilchen-Dichtematrix von $\tilde{\Psi}$ (bzw. Γ) in der Form (53) (bzw. (88)) faktorisiert ist.

So ergibt sich für die Orbitalgleichungen,wenn man Gl. (53) in Gl. (48) einsetzt:

$$\sum_{k=1}^{M} \beta_{ik} \left\{ h + \sum_{j=1}^{M} \sum_{\ell=1}^{M} \beta_{j\ell} \left(J_{j\ell} - K_{j\ell} \right) \right\} \psi_i = \sum_{k=1}^{M} \lambda_{ik} \psi_k \qquad (A.2.6)$$

An dieser Stelle soll nun untersucht werden, wann eine solche Faktorisierung überhaupt möglich ist. Ausgehend von Gl. (53) gewinnt man durch entsprechende Multiplikationen mit Orbitalen und Summation über alle $i<j$ und $k<\ell$ die folgende Gleichung:

$$\sum_{i<j} \sum_{k<\ell} \left[\psi_i^*(1') \psi_j^*(2') - \psi_i^*(2') \psi_j^*(1') \right] \cdot \beta_{ij,k\ell} \cdot \left[\psi_k(1) \psi_\ell(2) - \psi_k(2) \psi_\ell(1) \right]$$

$$\sum_{i,j} \sum_{k,\ell} \psi_i^*(1') \psi_j^*(2') \cdot \left[\beta_{ik} \beta_{j\ell} - \beta_{i\ell} \beta_{jk} \right] \psi_k(1) \psi_\ell(2)$$

Setzt man nun die Koordinaten 2 gleich 2' und integriert über diese, so erhält man durch Vergleich mit Gl. (47) und (47a)

$$(N-1) \cdot \sum_{i,k} \psi_i^*(1') \beta_{ik} \psi_k(1) = N \sum_{i,k} \psi_i^*(1') \beta_{ik} \psi_k(1) - \sum_{i,k} \psi_i^*(1') \left\{ \sum_j \beta_{ij} \beta_{jk} \right\} \psi_k(1)$$

Daraus aber folgt

$$\beta_{ik} = \sum_j \beta_{ij} \beta_{jk} \qquad (A.2.1)$$

in Matrixschreibweise (vgl. [L3])

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^2 \qquad (A.2.2)$$

Die Faktorisierung (53) der Zweiteilchen-Dichtematrix setzt also die Idempotenz (A.2.2) der Einteilchen-Dichtematrix voraus.

Eine unitäre Transformation U der Basisorbitale läßt Gl.(A.2.2) invariant, denn

$$(U^{\dagger}BU)\,(U^{\dagger}BU) = U^{\dagger}B\,(UU^{\dagger})\,BU = U^{\dagger}B^{2}U = U^{\dagger}BU,$$

so daß also auch für die Matrix $U^{\dagger}BU$ die Beziehung (A.2.2) gilt. Ist speziell U die Transformation, die B auf Diagonalgestalt bringt, so gilt für die Diagonalelemente ν_i dieser Matrix $U^{\dagger}BU$:

$$\nu_i = \nu_i^2 \quad (i = 1,2 \ldots M) \qquad (A.2.3)$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß ν_i lediglich die Werte 1 und 0 annehmen kann, und zwar nach Gl. (47) genau N-mal die 1 und (M-N)-mal die 0.

In dieser Basis (auf S.33 als genäherte natürliche Orbitale bezeichnet) lauten die Gl. (A.2.6):

$$\nu_i \left[h + \sum_{j=1}^{M} \nu_j (J_j - K_j)\right]\psi_i = \sum_{k=1}^{M} \lambda_{ik}\psi_k \qquad (i=1, \ldots M)\ (A.2.7)$$

Gibt man den besetzten Orbitalen ($\nu_i = 1$) die Nummern 1 bis N, den unbesetzten ($\nu_i = 0$) die Nummern N+1 bis M, so erhält man aus den Gleichungen (A.2.7) die beiden Spezialfälle

$$\left[h + \sum_{j=1}^{N} (J_j - K_j)\right]\psi_i = \sum_{k=1}^{M} \lambda_{ik}\psi_k \qquad (i=1, \ldots N)\ (A.2.8)$$

$$0 = \sum_{k=1}^{M} \lambda_{ik}\psi_k \qquad (i=N+1, \ldots M)\ (A.29)$$

Aus Gl. (A.2.9) folgt wegen der Orthogonalität der Atomorbitale ψ_i (i = 1, ...M)

$$\lambda_{ik} = 0 \qquad (i = N+1, \ldots M \mid k = 1, \ldots M)$$

während die Orbitale $\psi_{N+1} \ldots \psi_M$ selbst unbestimmt bleiben. Aus den Gl. (A.2.8) ergeben sich die Hartree-Fock-Gleichungen (49), wenn man auch

$$\lambda_{ki} = 0 \qquad (i = N+1, \ldots M \mid = 1, \ldots M)$$

setzt. Das bedeutet, daß die Näherung (53) nur in einem Funktionsraum erfüllt sein kann, der von N besetzten und M-N unbesetzten Hartree-Fock-Orbitalen aufgespannt wird.

Analytische Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen (49) entsprechen unitären Transformationen der Ausgangsorbitale. Auch die analytischen Lösungen der Gleichungen (48) und (83) entsprechen solchen unitären Transformationen und können daher auch durch unitäre Transformationen aus analytischen Hartree-Fock-Orbitalen gewonnen werden. Dies gilt, obwohl i.a. die Gleichungen (53) oder (88) nicht erfüllt sind. Die Idempotenz (A.2.2) ist also weitgehender als diese Gleichungen.

Für den Vergleich der durch die Gleichungen (48) und (83) definierten Orbitale ist interessant, die Näherungen (53) und (88) zu vergleichen. Es zeigt sich nämlich, daß beide äquivalent sind.

Um diese Behauptung zu prüfen, setzt man zweckmäßigerweise Gl.(53) in den Energie-Erwartungswert (46) ein und erhält:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i,k} \beta_{ik} \left\{ \langle \psi_i | h | \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,\ell} \beta_{j\ell} \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle \right) \right\} \qquad (A.2.4)$$

oder im Spezialfall genäherter natürlicher Orbitale

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i=1}^{M} \nu_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_{i<j}^{M} \nu_i \nu_j \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \right) \qquad \text{(A.2.5)}$$

Setzt man nun die Gl. (79a) in Gl. (A.2.4) ein, so erhält man

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i=1}^{M} \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_{i<j}^{M} \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \right)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{k,\ell} (\delta_{ik} \alpha_{j\ell} + \delta_{j\ell} \alpha_{ik}) \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle \right)$$

$$- \sum_{i,k} \alpha_{ik} \langle \psi_i | h | \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{k,\ell} \alpha_{ik} \alpha_{j\ell} \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle \right)$$

Die beiden ersten Glieder sind nach Gl. (65) und (67) gleich $\langle \Psi_v | \sum_{i=1}^{M} h_i + \sum_{i<j}^{M} g_{ij} | \Psi_v \rangle$. Dann entsprechen die übrigen Glieder nach Gl. (77) der Größe μ .

$$\mu = - \sum_{i,k} \alpha_{ik} \langle \psi_i | h | \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{k,\ell} \alpha_{ik} \alpha_{j\ell} \left\{ \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_k \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_\ell \psi_k \rangle \right\}$$

$$- \sum_{i} \sum_{k,\ell} \alpha_{k\ell} \left\{ \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_i \psi_\ell \rangle - \langle \psi_i \psi_k | g | \psi_\ell \psi_i \rangle \right\}$$

Das erste Glied dieser Gleichung ist gleich $\langle \Gamma | - \Sigma h_i | \Gamma \rangle$ und das letzte gleich $- \sum_i \left\{ \langle \psi_i \Gamma | g | \psi_i \Gamma \rangle - \langle \psi_i \Gamma | g | \Gamma \psi_i \rangle \right\}$

Daraus folgt, daß die beiden Energie-Erwartungswerte (A.2.4) und (73a) identisch sind, wenn Gl. (88) erfüllt ist. Die Näherungen (53) und (88) sind also äquivalent, wie behauptet.

Im Fall genäherter natürlicher Orbitale ist

$$\mu = - \sum_i \alpha_{ii} \left\{ \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_j (1 - \tfrac{1}{2} \alpha_{jj}) \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \right) \right\}$$

$$= - \frac{1}{2} \sum_i \alpha_{ii} \left\{ \varepsilon_i + \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_j \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \right), \right.$$

während der Energie-Erwartungswert nach Gl. (57) lautet:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = W = \sum_i \beta_{ii} \left\{ \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_j \beta_{jj} \left(\langle \psi_i \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi_i \rangle \right) \right. \qquad \text{(A.2.10)}$$

$$= \sum_i \beta_{ii} \left\{ \varepsilon_i + \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle \right\}$$

Die nach diesen Formeln berechnete Gesamtenergie im Vergleich zu der aus der Konfigurationswechselwirkung entnommenen gibt eine Abschätzung für die Güte der Näherungen (53) und (88). Dieser Vergleich ist daher auch in den vorliegenden Rechnungen stets ausgeführt worden.

LEBENSLAUF

16.6.1937	geboren in Bremen Vater: Dr.med.dent.Hermann Hohn,Zahnarzt Mutter: Ehefrau Lony,geb.Ott
1943-1948	Volksschule Bremen-Osterholz
1948-1956	Oberschule a.d.Dechanatstraße,Bremen
1o.2.1956	Reifeprüfung
7.5.1956	Immatrikulation an der Universität Göttingen Fächer:Mathematik,Physik,Chemie
WS1958/59	Zweiteinschreibung in der damaligen rechts-und staatswissenschaftlichen Fakultät für das Fach Betriebswirtschaft
25.2.1959	Diplomvorprüfung Physik
27.7.1962	Diplomhauptprüfung Physik
WS1962/63	
WS1964/65	Zweitstudium Wirtschaftswissenschaften
1.12.63- 31.3.1965	Hilfsassistent am Lehrstuhl für Theoretische Chemie
seit 1.4.65	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle, Anfertigung der naturwissenschaftlichen Dissertation
18.2.1966	Promotion in Wirtschaftswissenschaften
April 1966	Vortrag anläßlich eines internationalen Symposiums über Theoretische Chemie in Zürich über meine Arbeit (1.Theorie)
Juli-August 1966	Teilnahme an einer internationalen Sommerschule über Quantentheorie in Uppsala (Schweden)
April 1968	Vortrag anläßlich eines internationalen Symposiums über Theoretische Chemie in Schloß Elmau (Obb.)über meine Arbeit (2.Anwendung auf Atome).